ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
OCT 4 '55

86. BAND, 4. HEFT
MIT 49 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1955)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. IIb der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

86. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie. Seite

Berbalk, H. Die schaltungsmäßige und mathematische Behandlung der elektrischen Kurvenderivierung mit kapazitiver Galvanometerdämpfung 576

Berbalk, H. und **W. Stoll.** Über ein Universalzusatzgerät zum Polarographen „Sargent-Heyrovsky", Modell XIII 564

Kobsa, H. Zur Lichtabsorption der $Cr_2O_7^=$-Ionen 662

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians.

VI. Mitteilung über α-Oxomercaptane.

Von

R. Haberl, F. Grass und **O. Hromatka,**

I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien,

und

K. Brauner und **A. Preisinger,**

Mineralogisches Institut der Universität Wien.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. April 1955.)

Für beide in der Literatur unter der Bezeichnung Acetonylmercaptan beschriebenen Verbindungen wurde durch UR-Spektroskopie die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians bewiesen. Die beiden Formen wurden zu den konstanten Schmp. 117 bis 118° für die von *Hromatka* und *Engel*[1] beschriebene Verbindung und 136 bis 138° für die von *Groth*[2] beschriebene Verbindung gereinigt. Aus Röntgenuntersuchungen geht hervor, daß in beiden Verbindungen der 1,4-Dithianring in Sesselform mit trans-ständigen OH-Gruppen vorliegt. Die Isomerie beruht auf Verschiedenheiten der Konstellation. In der bei 117 bis 118° schmelzenden, monoklinen Verbindung sind beide OH-Gruppen axial, in der bei 136 bis 138° schmelzenden, triklinen Verbindung äquatorial angeordnet. Der Zusammenhalt der Moleküle im Kristallgitter erfolgt zwischen O und S verschiedener Moleküle durch Wasserstoffbrücken. Es wird damit das erste Beispiel für Wasserstoffbrücken zwischen S und O in organischen Verbindungen aufgezeigt.

Im Jahre 1926 stellte *B. Groth*[2] im Rahmen seiner Dissertation ein Acetonylmercaptan mit dem Schmp. 80 bis 82° durch Zersetzung von

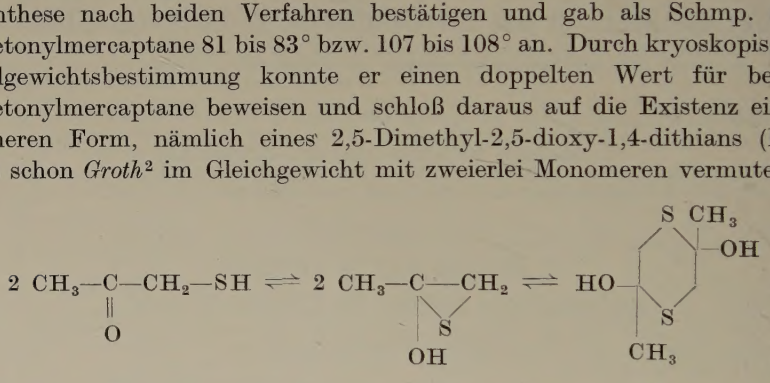
[1] *O. Hromatka* und *E. Engel*, Mh. Chem. 78, 29 (1947).

[2] *B. Groth*, Inauguraldissertation, Kgl. Techn. Hochschule, Stockholm (1926).

Thiocarb-acetonylmercapto-glycolsäure in schwach saurer wäßr. Lösung dar. Diese Arbeit wurde jedoch nicht veröffentlicht und auch die Dissertation als solche in keiner der uns zugänglichen Fachzeitschriften referiert[3].

O. Hromatka und *E. Engel*[1] stellten 1946 unabhängig davon ein Acetonylmercaptan mit dem Schmp. 109 bis 111° durch Umsetzung von Chloraceton mit Natriumhydrogensulfid in wäßr. Lösung dar.

Die Unterschiede der beiden angegebenen Schmp. bemerkte *L. Schotte*[4], dem beide oben genannten Arbeiten zugänglich waren. Er konnte die Synthese nach beiden Verfahren bestätigen und gab als Schmp. der Acetonylmercaptane 81 bis 83° bzw. 107 bis 108° an. Durch kryoskopische Molgewichtsbestimmung konnte er einen doppelten Wert für beide Acetonylmercaptane beweisen und schloß daraus auf die Existenz einer dimeren Form, nämlich eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II), das schon *Groth*[2] im Gleichgewicht mit zweierlei Monomeren vermutete:



I II

In diesem Zusammenhang unterlief *Schotte* der Fehler, *Hromatka* und *Engel* nicht richtig zu zitieren, wenn er anführt: „*Hromatka* and *Engel* on the other hand assume the substance to be monomeric from solubility data . . .", da die genannten Autoren wörtlich schrieben: „. . . doch sprechen die Löslichkeitseigenschaften *gegen* eine monomere Form der Verbindung."

Uns schien die Molgewichtsbestimmung allein kein Beweis für das Vorliegen der Ringstruktur II zu sein, da bei I mit den beiden funktionellen Gruppen CO und SH ohne weiteres eine Dimerisierung auf Grund zwischenmolekularer Kräfte denkbar wäre.

Die Unterschiede in den Schmp. der beiden Acetonylmercaptane führte *Schotte*, nach Diskussion der Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie, auf „verschiedene kristalline Formen" (Polymorphie) zurück, auf die er aus Pulveraufnahmen und einem Effekt, der beim Zerreiben der bei 81 bis 83° schmelzenden Verbindung auftritt, schloß. Wir werden auf die Erscheinung beim Zerreiben noch ausführlicher zu sprechen kommen.

---

[3] Wir danken Herrn *L. Schotte*, der uns ein Exemplar leihweise zur Verfügung stellte, herzlichst.

[4] *L. Schotte*, Ark. Kemi **3**, Nr. 43, 397 (1951).

Da uns die Struktur des Acetonylmercaptans auch noch aus anderen Überlegungen heraus interessierte, nahmen wir die Arbeit auf diesem Gebiete wieder auf. Das erste Ziel war, beide Verbindungen in größtmöglicher Reinheit zu erhalten. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus absol. Benzol konnten wir das nach *Hromatka* und *Engel* dargestellte Acetonylmercaptan bis zu einem Schmp. von 117 bis 118°, das nach *Groth* synthetisierte bis zu einem Schmp. von 136 bis 138° (mit etwas früher beginnender Sublimation) reinigen. Die von *Groth* und auch von *Schotte* angegebenen niederen Schmp. von 80 bis 82° bzw. 81 bis 83° führen wir in erster Linie nicht auf Verunreinigungen zurück, sondern auf die Art der Ausführung der Schmp.-Bestimmung. Macht man diese nämlich in einem zugeschmolzenen Schmelzröhrchen, so kann man, je nach Substanzmenge und Geschwindigkeit des Anheizens, Schmelzpunkte zwischen zirka 60 und 90° erhalten. Wir erklären diese Erscheinung damit, daß mit steigender Temp. eine Spaltung der dimeren Form eintritt und die dabei entstehende monomere Form eine Schmp.-Depression bewirkt. Wir führten unsere Schmp.-Bestimmungen unter dem Mikroskop mit Kristallen durch, die ohne vorher gepulvert oder zerdrückt zu werden, zwischen Objektträger und Deckgläschen lagen.

Abb. 1 zeigt Verbindung Schmp. 117 bis 118°, Abb. 2 Verbindung Schmp. 136 bis 138°.

Die Pulveraufnahmen unserer hochgereinigten Produkte (Tabelle 1 und 2) zeigen im Gegensatz zu den von *Schotte* veröffentlichten Angaben charakteristische Unterschiede.

Tabelle 1.

d	I	d	I
5,93	sst	2,05	m
5,60	sst	1,96	mst
4,68	sst	1,89	m
4,30	m	1,80	s
4,09	m	1,71	m
3,83	ss	1,65	m
3,67	s	1,32	m
3,42	m	1,21	s
3,27	m		
2,97	sst		
2,89	mst		
2,64	ss		
2,43	mst		
2,29	mst		
2,16	s		

Tabelle 2.

d	I	d	I
6,15	m	1,90	m
5,71	sst	1,81	s
4,43	m	1,66	s
4,20	st	1,62	s
3,81	ss	1,55	ss
3,57	mst	1,49	m
3,07	st	1,45	s
2,88	mst	1,41	s
2,72	st	1,39	ss
2,61	s	1,34	m
2,51	s	1,30	ss
2,40	s	1,26	ss
2,23	m	1,24	m
2,19	ss	1,15	m
2,04	m		

Vom Auftreten charakteristischer Banden funktioneller Gruppen in den UR-Spektren erwarteten wir eine eindeutige Zuordnung der Ver-

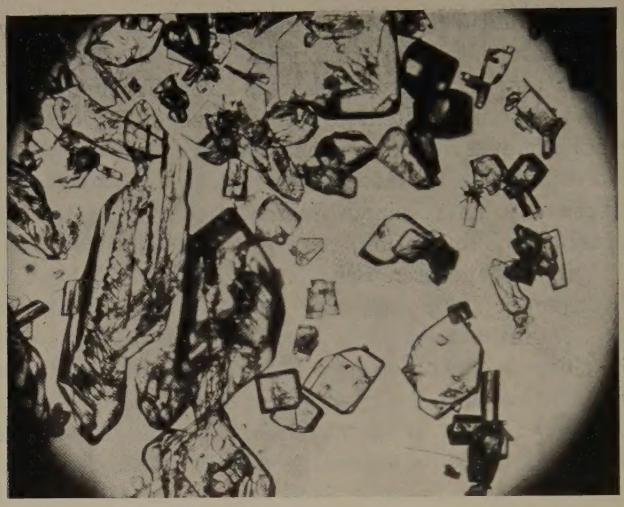


Abb. 1. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°, ca. 30fach vergrößert.

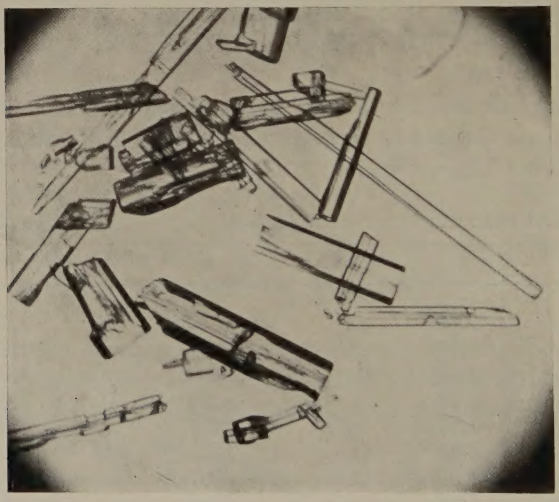


Abb. 2. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°, ca. 30fach vergrößert.

bindungen zu einer der in den obigen Gleichgewichten aufscheinenden Strukturen. Es wurden folgende UR-Spektren aufgenommen:

Verbindung Schmp. 117 bis 118° und 136 bis 138° in:

a) Paraffinöl,
b) Kaliumbromid,
c) Tetrachlorkohlenstoff.

Die Auswertung der Spektren ergab folgendes:

a) In Paraffinöl.

1. Verbindung Schmp. 117 bis 118° (Abb. 3): Das Spektrum zeigt eine starke Bande bei 3,03 μ, die wir OH-Gruppen zuordnen. Die gegenüber normalen OH-Gruppen merkbare Verschiebung nach längeren Wellen

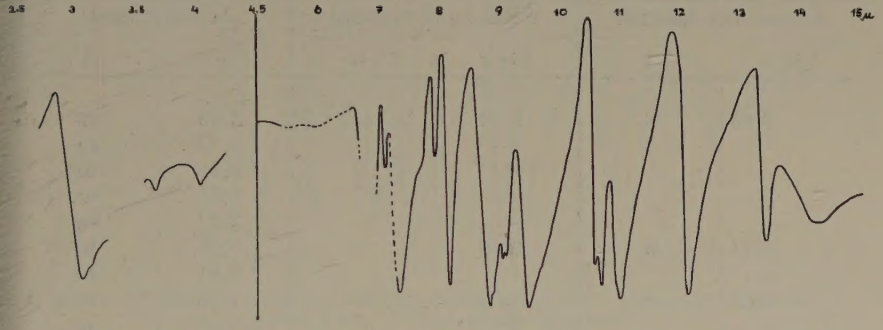


Abb. 3. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°. Suspension in Paraffinöl (nur schwach angerieben).

schreiben wir Assoziationserscheinungen zu, die wir später noch eingehender diskutieren werden. Da das Spektrum im Doppelbindungsgebiet keine Banden aufweist und daher das Vorhandensein von C=C-Bindungen und CO-Gruppen ausschließt, kann für diese Verbindung in Übereinstimmung mit der Molgewichtsbestimmung die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II) als bewiesen gelten.

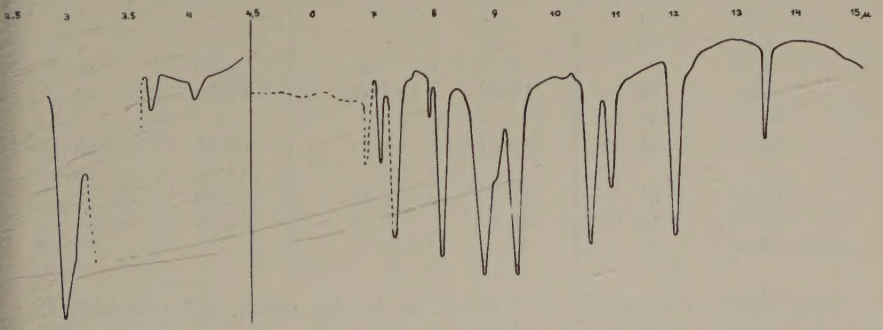


Abb. 4. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°. Suspension in Paraffinöl.

2. Verbindung Schmp. 136 bis 138° (Abb. 4): Auch hier tritt eine stark verschobene OH-Bande bei 2,98 μ auf; im Doppelbindungsgebiet ist ebenfalls keine auffallende Absorption vorhanden. Es erscheint also auch hier die cyklische Form als bewiesen.

Ein Vergleich beider Spektren ergibt nur geringfügige Unterschiede, die aus den Abb. 3 und 4 und aus Tabelle 3 zu ersehen sind.

Tabelle 3.

Verbindung Schmp. 117 bis 118°		Verbindung Schmp. 136 bis 138°			
Suspension in Paraffinöl		Suspension in Paraffinöl		in Kaliumbromid	
λ in μ	I	λ in μ	I	λ in μ	I
3,03	st	2,98	st	3,00	st
—		—		3,39	m
—		—		3,45	m
—		—		3,51	w
—		—		3,57	sw
3,67	w	3,68	w	3,68	w
—		—		3,81	sw
4,03	w	4,03	w	4,03	w
—		—		5,86	w
—		—		6,13	sw
—		—		6,83	sw
—		—		6,92	m
7,11	m	7,11	m	7,11	m
—		—		7,29	m
7,33	st	7,35	st	7,35	st
7,62	Sch	—		—	
7,91	w	7,92	w	7,92	w
8,17	st	8,11	st	8,11	st
8,82	st	8,81	st	8,81	st
8,90	Sch	8,99	Sch	8,99	Sch
9,04	m	—		—	
9,08	m	—		—	
9,46	st	9,35	st	9,35	st
10,57	m	10,59	st	10,59	st
10,68	st	—		—	
11,00	st	10,91	m	10,91	m
—		—		11,37	sw
12,14	st	11,99	st	11,99	st
13,44	m	13,48	m	13,48	m
zirka 14,30	m	—		—	

st = stark, m = mittel, w = weich, sw = sehr weich, Sch = Schulter.

Da somit die Konstitution eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians bewiesen ist, schlagen wir vor, nunmehr die Bezeichnung „Acetonyl-mercaptan" für die kristallisierten Formen nicht mehr zu verwenden.

Hier sei darauf hingewiesen, daß bei längerem, intensivem Verreiben der Verbindung Schmp. 117 bis 118° unter Paraffinöl eine Umwandlung

in die höher schmelzende Verbindung eintritt, was an Hand der Spektren (Abb. 5) verfolgt werden konnte. Den umgekehrten Vorgang konnten wir in keinem unserer Experimente beobachten, denn bei einer analogen

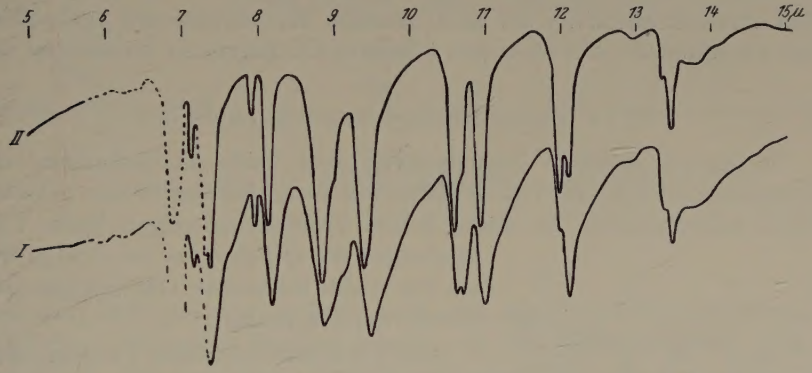


Abb. 5. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118°. Suspension in Paraffinöl. *I* nach 5 Min., *II* nach 20 Min. angerieben.

Behandlung der Verbindung Schmp. 136 bis 138° zeigten sich in den Spektren dieselben Lagen der Absorptionsmaxima bei nur geringen Intensitätsunterschieden.

b) In Kaliumbromid (Abb. 6).

Hier sind die Spektren beider Substanzen praktisch ident. Sie unterscheiden sich vom Spektrum der hochschmelzenden Verbindung in Paraffinöl nur unwesentlich durch das Auftreten einer schwachen CO-

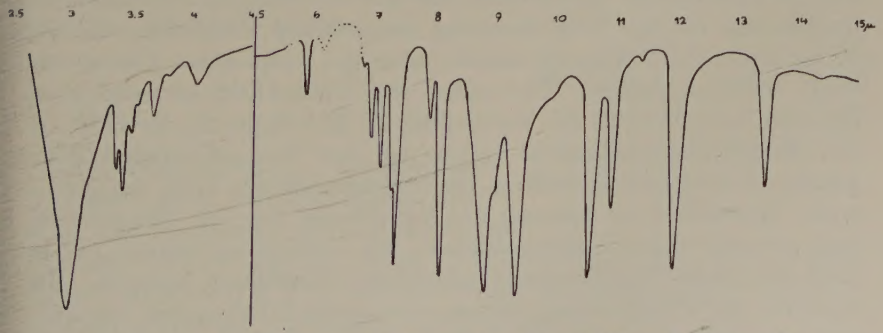


Abb. 6. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 136 bis 138°, in Kaliumbromid.

Bande. Durch die notwendige, intensive Zerkleinerung der Substanz vor der Aufnahme und das Auftreten hoher Drucke (20 t/cm² während 20 Min.) während des Pressens des Scheibchens ist offensichtlich eine

Umlagerung der niederschmelzenden in die hochschmelzende Form eingetreten. Das Vorhandensein einer schwachen CO-Bande bei 5,86 μ in diesen Spektren läßt die Vermutung zu, daß die Umlagerung über die offene Form eines monomeren Acetonylmercaptans vor sich geht. Dieses Monomere ist allerdings nur in so geringen Konzentrationen vorhanden, daß ausschließlich die besonders intensive CO-Bande zu beobachten ist.

c) In Tetrachlorkohlenstoff (Abb. 7).

In diesem apolaren Lösungsmittel sind beide Verbindungen nur spurenweise löslich. Die UR-Spektren wurden deshalb bei 25 mm Schichtdicke aufgenommen. In dieser hohen Verdünnung zeigen beide Verbindungen die OH-Banden bei 2,90 μ, wie sie für nicht assoziierte OH-Gruppen erwartet werden können,

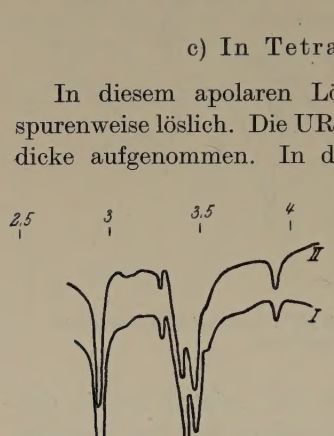
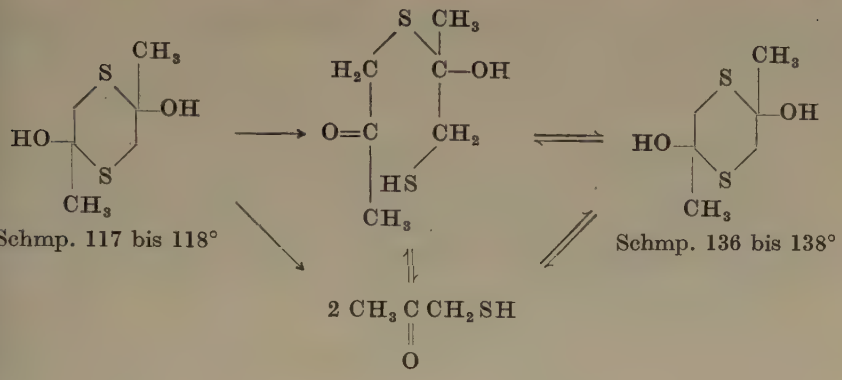


Abb. 7. 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian, Schmp. 117 bis 118° (*I*) und Schmp. 136 bis 138° (*II*). Ges. Lösung in CCl_4.

Die UR-Spektren beider Verbindungen sprechen also für die Struktur eines 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (II). Doch ließ die Verschiebung der OH-Banden allein noch keinen Schluß zu, ob intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen zwei OH-Gruppen oder zwischen OH und S vorliegen. Auch über die Art der Isomerie der beiden verschieden schmelzenden Verbindungen konnte noch keine Aussage gemacht werden.

Ähnliche Umlagerungserscheinungen, wie die oben berichteten, konnte auch *Schotte* beobachten, der bei der Wasserdampfdestillation im Vakuum aus der nach *Hromatka* dargestellten Verbindung das von *Groth* beschriebene Isomere erhielt, aber die umgekehrte Umlagerung nicht erreichen konnte. Uns schien der Unterschied bemerkenswert, daß sich beide Formen der Verbindung II ohne Änderung ihrer Schmp. aus *Benzol* umkristallisieren lassen, bei der Wasserdampfdestillation jedoch die niederschmelzende in die hochschmelzende Form umgelagert wird. Wesentlich zur Klärung der Verhältnisse trug die Tatsache bei, daß wir auch durch Umkristallisieren der Verbindung Schmp. 117 bis 118° aus absol. *Pyridin* eine Umlagerung herbeiführen konnten. UR-Spektren der Pyridinlösung zeigten eine starke CO-Frequenz bei 5,83 μ sowie eine OH-Bande im 3-μ-Gebiet. Daraus läßt sich auf folgendes Gleichgewicht in der Lösung schließen (Formelschema s. S. 559).

In einem polaren Lösungsmittel wird also die weniger stabile niederschmelzende Verbindung über mögliche Zwischenformen in die stabile hochschmelzende Verbindung umgelagert, die durch Auskristallisieren



aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Bei der Wasserdampfdestillation sind die Verhältnisse insofern ähnlich, als eine geöffnete Form, wahrscheinlich das monomere Acetonylmercaptan, aus dem Gleichgewicht abdestilliert wird und sich in der Vorlage wieder zur hochschmelzenden Verbindung zyklisiert. Daß 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian destillierbar ist, konnten wir in einem Versuch, über den an anderer Stelle berichtet werden wird, zeigen; hierbei wurde aus einem Reaktionsprodukt, das Verbindung II enthielt, ein farbloses Öl bei 64°/12 Torr abdestilliert, das in der Vorlage nach kurzer Zeit zur hochschmelzenden Verbindung II dimerisierte.

Da die UR-Spektren die Isomerieverhältnisse beim 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian nicht klären konnten, wurde eine kristallographische und röntgenographische Untersuchung der beiden Verbindungen mit folgendem Ergebnis durchgeführt:

a) 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118°.

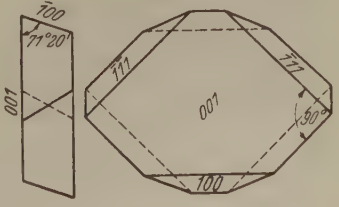


Abb. 8.

Kristallmorphologie: Kristallsystem: monoklin. Form und Ausbildung: Blättchen, Blättchenebene (001), ausgebildete Flächen: {001} Pinakoid, ferner {100} Pinakoid und {111} Prisma. Achsenverhältnis: $a : b : c = 1{,}02 : 1 : 1{,}37$. Flächenwinkel: $\sphericalangle (100) - (001) = 108° 40'$, $\sphericalangle (001) - (\bar{1}11) = 73°$.

Röntgenographische Daten: Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$. Zelldimensionen: $a = 8{,}64$ Å; $b = 8{,}64$ Å; $c = 11{,}85$ Å; $\beta = 108° 36'$. Formeleinheiten pro Zelle: 4. Formelgewicht: 180,28. Dichte: 1,40 (Schwebemethode); 1,42 (röntgenographisch). Prinzipielle Linien (aus

Pulveraufnahmen mit CuK_α-Strahlung, 28 KVe, 25 mA, $2r = 57{,}3$ mm): siehe Tabelle 1.

Optische Eigenschaften: Doppelbrechung negativ; $n > 1{,}54$.

b) 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 136 bis 138°.

Kristallmorphologie: Kristallsystem: triklin. Form und Ausbildung: Stäbchen, Stäbchenrichtung [001], ausgebildete Flächen: {100} Pinakoid und {010} Pinakoid. Polysynthetische Zwillinge. Achsenverhältnis: $a : b : c = 0{,}982 : 1 : 1{,}05$. Flächenwinkel: $\sphericalangle (100) — (010) = 98° 30'$.

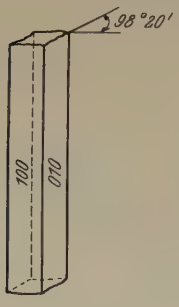


Abb. 9.

Röntgenographische Daten: Raumgruppe: $C_i^1 — P\bar{1}$. Zelldimensionen: $a = 5{,}81$ Å; $b = 5{,}91$ Å; $c = 6{,}22$ Å; $\alpha = 90°$; $\beta = 91°$; $\gamma = 98° 35'$. Formeleinheiten pro Zelle: 1. Formelgewicht: 180,28. Dichte: 1,40 (Schwebemethode); 1,41 (röntgenographisch). Prinzipielle Linien (aus Pulveraufnahme mit CuK_α-Strahlung 28 KVe, 25 mA, $2r = 57{,}3$ mm): siehe Tabelle 2.

Optische Eigenschaften: Doppelbrechung positiv; $n > 1{,}54$.

Diskussion der Struktur.

Aus Drehkristall- und *Weißenberg*-Aufnahmen um alle 3 Achsenrichtungen konnte für die Verbindung Schmp. 117 bis 118° eindeutig die Raumgruppe $C_{2h}^5 — P\,2_1/c$ bestimmt werden. Für Verbindung Schmp. 136 bis 138° läßt sich aus den Auslöschungen zwischen den Raumgruppen $C_1^1 — P\,1$ und $C_i^1 — P\bar{1}$ nicht unterscheiden. Die statistische Intensitätsrechnung nach *A. J. C. Wilson*[5] läßt jedoch die Raumgruppe $C_i^1 — P\bar{1}$ wahrscheinlicher erscheinen.

Da in beiden Raumgruppen, $C_{2h}^5 — P\,2_1/c$ und $C_i^1 — P\bar{1}$, Symmetriezentren vorliegen, ergibt sich, daß sowohl der Ring selbst als auch die beiden Methyl- und OH-Gruppen in trans-Stellung vorliegen müssen, da nur diese Formen ein Symmetriezentrum besitzen.

Die Strukturbestimmung des 1,4-Dithians selbst wurde erst vor kurzer Zeit von *R. E. Marsh*[6] nach der least-squares-Methode verfeinert durchgeführt und die Atomabstände genauer vermessen. Diese Ergebnisse wurden unseren Strukturbetrachtungen zugrunde gelegt.

Für die von uns untersuchten Verbindungen läßt sich aus der Zelldimension, den Symmetrieoperationen sowie den Abständen innerhalb des Moleküls folgender strukturelle Aufbau ableiten:

[5] *A. J. C. Wilson*, Acta Crystallogr. **2**, 318 (1949).
[6] *R. E. Marsh*, Acta Crystallogr. **8**, 91 (1955).

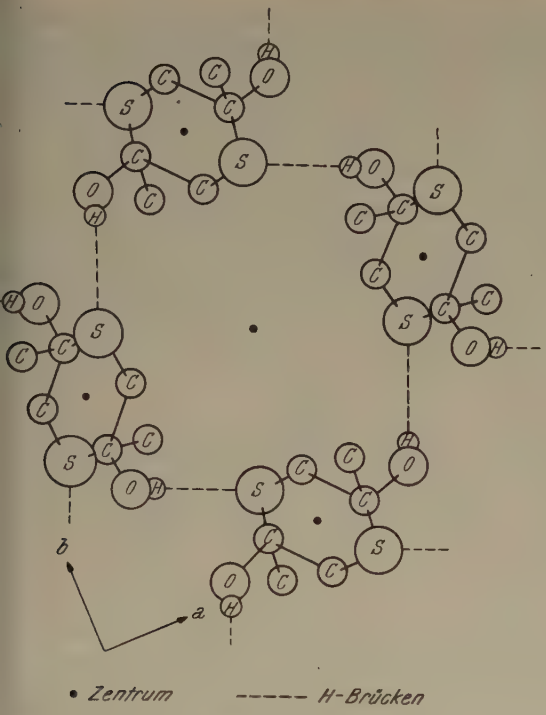


Abb. 10.

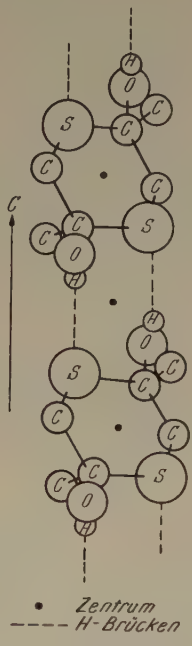


Abb. 11.

Bei der Verbindung Schmp. 117 bis 118° (Abb. 10) ist ein Molekül von 4 anderen ungefähr planar umgeben. Der Zusammenhalt erfolgt durch Schwefelatome und OH-Gruppen verschiedener benachbarter Moleküle. Da die S—O-Abstände aber geringer sind als normale *van der Waals*-Abstände, muß auf eine H-Brückenbindung zwischen S und O geschlossen werden. Dieser strukturelle Aufbau steht mit der Morphologie der Kristalle im Einklang (Blättchenbildung).

In Verbindung Schmp. 136 bis 138° (Abb. 11) sind die Moleküle kettenartig angeordnet und daher ein Molekül 2 anderen benachbart. Die Bindung erfolgt hier durch H-Brücken von S und O des einen Moleküls zu O und S des anderen Moleküls. Auch hier entspricht der strukturelle Aufbau der stäbchenförmigen Ausbildung der Kristalle.

Aus der Intensitätsrechnung, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, geht hervor, daß bei Verbindung Schmp. 116 bis 117° beide OH-Gruppen axial angeordnet sind (Abb. 12), während sie in Verbindung 136 bis 138° äquatorial liegen (Abb. 13). Die Isolierbarkeit beider Konstellationen in unseren Verbindungen beweist, daß unter Normalbedingungen der Dithianring hier starr ist und daher eine Kon-

stellation nicht in die andere übergehen kann. Die unterschiedliche Stellung der beiden OH-Gruppen erklärt auch das verschiedene Verhalten beider Formen in bezug auf eine intramolekulare Wasserabspaltung. Verbindung Schmp. 117 bis 118° ist nur begrenzt haltbar und geht schon bei kurzem Erhitzen unter Wasserabspaltung in 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian[7] über. Da hier beide OH-Gruppen axial liegen, erscheint die leichte Wasserabspaltung plausibel. Verbindung Schmp. 136 bis 138° dagegen verändert sich auch nach monatelangem Lagern nicht; sogar 10stündiges Erhitzen auf 150° führt nur zu einer äußerst geringen Zersetzung, was sich mit der äquatorialen Stellung beider OH-Gruppen erklären läßt. Diese Ergebnisse scheinen uns neuerliche Beispiele für

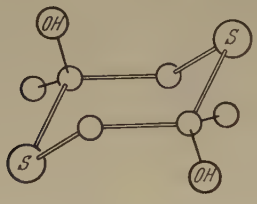


Abb. 12.

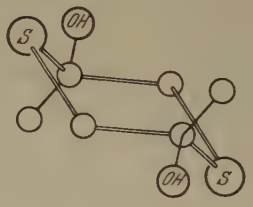


Abb. 13.

das verschiedene Verhalten axialer und äquatorialer funktioneller Gruppen bei Abspaltungsreaktionen zu sein, wie sie in der Literatur häufig beschrieben sind.

Die Existenz von H-Brücken zwischen O und S wird in der Literatur allgemein verneint. Erst in jüngster Zeit konnte in einigen anorganischen Salzen, wie Schlippesches Salz[8], Julienit[9] und $Na_2S \cdot 9\,H_2O$[10], das Vorliegen solcher Brückenbindungen wahrscheinlich gemacht werden. An den in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen konnte durch UR-Spektren eine Assoziation im allgemeinen, durch Röntgenuntersuchungen eine Verkürzung der Abstände zwischen O und S gezeigt werden. Hiernach handelt es sich um die ersten Beispiele für Wasserstoffbrücken zwischen O und S in organischen Verbindungen.

Experimenteller Teil.

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118°.

Die Verbindung wurde nach *Hromatka* und *Engel*[1] dargestellt. Bei der Aufarbeitung legten wir auf das Waschen des Rohproduktes besondere Sorgfalt. Es wurde zuerst mit viel Wasser gewaschen (um alles Alkali zu ent-

[7] *O. Hromatka* und *E. Engel*, Mh. Chem. **78**, 38 (1947).
[8] *A. Grund* und *A. Preisinger*, Acta Crystallogr. **3**, 363 (1950).
[9] *A. Preisinger*, Mineral. petrogr. Mitt. **3**, 376 (1953).
[10] *A. Preisinger*, nicht veröffentlicht.

fernen, das wahrscheinlich zersetzend wirkt), dann mit viel Alkohol (um Reste Chloraceton zu entfernen) und zum Schluß mit Äther und absol. Äther. Anschließend wurde im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Das vollkommen trockene Produkt wurde dann aus absol. Benzol mehrmals umkristallisiert. Schmp. 117 bis 118°.

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 136 bis 138°.

Die Verbindung wurde nach *Groth*[2] dargestellt. Das nach der Wasserdampfdestillation abgesaugte Rohprodukt wurde mit Wasser, Alkohol, Äther und absol. Äther ausgiebig gewaschen und im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Die vollkommen trockene Substanz wurde mehrmals aus absol. Benzol umkristallisiert. Schmp. 136 bis 138°.

Umkristallisieren von 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian. Schmp. 117 bis 118° aus absol. Pyridin.

8,9 g II, Schmp. 117 bis 118°, wurden in 15 ml absol. Pyridin durch kurzes Erwärmen unter dauerndem Schütteln gelöst und auf Eis wieder auskristallisieren gelassen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Benzol hatte die Verbindung einen Schmp. von 136 bis 138°. Mischschmp. mit II Schmp. 136 bis 138° ergab keine Depression.

UR-Spektren.

Die Aufnahmen wurden mit einem Einstrahlprismenspektrograph der Fa. *Perkin-Elmer* 12 C gemacht.

Die Suspensionsaufnahmen in Paraffinöl wurden in einer Konzentration von zirka 50% zwischen NaCl-Scheibchen durchgeführt.

Die Aufnahmen in Kaliumbromid wurden in einer Konzentration von zirka 1 mg Substanz auf 0,5 g KBr gemacht. Der Druck beim Pressen des Scheibchens betrug 20 t/cm² während 20 Min.

Über ein Universalzusatzgerät zum Polarographen „Sargent-Heyrovsky", Modell XIII.

Von

H. Berbalk und W. Stoll.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. April 1955.)

Es wird ein Zusatzgerät zu einem handelsüblichen Polarographen beschrieben, das die Verwendung von Ladestromkompensation und Vorpotential sowie die Aufnahme differentialpolarographischer und derivierter Kurven gestattet. Ferner ist es möglich, Kombinationen dieser Schaltungen sowohl für Quecksilbertropfelektroden als auch für rotierende Platinelektroden durch einfache Umschaltung anwenden zu können.

Wie schon früher[1] bemerkt, ist es in vielen Fällen wünschenswert, auch selten verwendete Meßverfahren, wie die Differentialpolarographie und die Aufnahme derivierter Kurven, zur Anwendung zu bringen. Da ein großer Teil der im Handel erhältlichen Polarographen für derartige Zwecke nicht eingerichtet ist und z. B. das uns zur Verfügung stehende Gerät nicht einmal über eine Ladestromkompensation verfügte, versuchten wir, ein geeignetes Zusatzgerät zu entwickeln. Dabei war eine Reihe von Gesichtspunkten besonders zu beachten:

1. Der vorhandene Polarograph sollte unter geringstmöglicher Änderung verwendet werden, wobei vor allem das hochempfindliche Spiegelgalvanometer mit seinem *Airton*-Shunt in die Schaltung zur Kurvenderivierung einbezogen werden sollte.

2. Die durch das abtropfende Quecksilber bedingten Zacken in den erhaltenen Kurven sollten so weit als möglich ausgeschaltet werden, da sie einer raschen und bequemen Auswertung der Polarogramme störend

[1] *W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 988 (1952).

im Wege stehen. Dies war nur durch eine kapazitive Galvanometerdämpfung möglich.

3. Es sollte rasch von Einzelpolarographie zur Differentialpolarographie übergegangen werden können, wobei zur Überprüfung der Meßanordnung möglichst auch die beiden Probelösungen gegeneinander vertauschbar sein sollten, ohne die Meßgefäße zu wechseln.

4. Bei unübersichtlichen Stufenfolgen war es wünschenswert, derivierte Kurven zu erhalten, und zwar sowohl für einzel- als auch differentialpolarographische Aufnahmen.

5. Schließlich sollten die oben angeführten Möglichkeiten auch bei Oxydationsmessungen mit rotierenden festen Elektroden zur Anwendung gebracht werden können.

1. Das Vorpotential.

Üblicherweise beginnt ein Polarogramm mit der Spannung 0 Volt; diese wird dann durch die Drehung der *Kohlrausch*-Walze kontinuierlich verändert bis zur Spannung, die man an diese gelegt hat (etwa — 3 V). Erteilt man nun mittels einer zweiten Spannungsquelle und eines Spannungsteilers dem Walzenanfang statt des Potentials 0 ein bereits negatives Potential (— 1 bis — 2 Volt) und gibt man auf das Walzenende ein entsprechend geringeres Potential, so kann man die Spannungskoordinate dehnen und damit in manchen Fällen eine besser auswertbare Stufenfolge erhalten[2]. Es ist allerdings zu bedenken, daß damit auch die Stufensteilheit im gleichen Maß abnimmt. Diese Tatsache stört auch bei der Aufnahme derivierter Kurven stark, deren Maxima dann niedriger, breiter und verwaschener werden.

Schaltungsmäßig lehnt sich auch dieser Teil an die Literatur an[2]. Es sei nur darauf hingewiesen, daß bei Abschalten des Vorpotentials eine Überbrückung der Anordnung vorgesehen wurde, um im verbleibenden Meßkreis die Widerstände möglichst gering zu halten und eventuelle Störungen durch die zusätzliche Spannungsquelle zu verhindern. Da ein Spannungsmesser mit relativ großer Empfindlichkeit zur Verwendung gelangte, wurde ein regelbarer Vorwiderstand (R) zur Einstellung der verlangten Empfindlichkeit und eine Schaltklinke zum Anschluß eines Präzisionsvoltmeters zur Kontrolle des eingebauten Instrumentes vorgesehen. Bei Einstecken des Stöpsels in die Klinke wird der gesamte Vorpotential-Stromkreis vom Polarographen abgetrennt, um nicht bei Unachtsamkeit das Spiegelgalvanometer zu gefährden (vgl. Abb. 6b).

[2] *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950. — *J. Heyrovsky*, Polarographie. Wien. 1941. Polarographisches Praktikum. Berlin. 1948. — *H. Hohn*, Chemische Analyse mit dem Polarographen. Berlin. 1937. — *J. J. Lingane*, Analyt. Chemistry **23**, 86 (1951). — *J. Heyrovsky* und *O. H. Müller*, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **15**, 1209 (1950); **10**, 153 (1938); **11**, 96, 667 (1939); **12**, 156, 677 (1947); **13**, 481 (1948); **14**, 569 (1949). — *St. Wawzonek*, Analyt. Chemistry **24**, 32 (1952). — *M. Shinagawa*, J. Sci. Hiroshima Univ., Sect. A **16**, 371 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 8157.

2. Die Ladestromkompensation.

Ein Quecksilbertropfen, der sich in einer Grundlösung ausbildet, kann als kleiner, veränderlicher Kondensator aufgefaßt werden. Liegt an einem derartigen Tropfen ein Potential, so fließt während des Wachsens des Tropfens ein schwacher Strom durch die Meßanordnung. Die Stärke dieses Stromes ist außer von den geometrischen Bedingungen des Tropfens auch vom angelegten Potential abhängig, so daß sich für das gesamte Polarogramm an Stelle einer waagrechten Strom-Spannungskennlinie (Grundstrom) ein mehr oder weniger steiler, kontinuierlicher Anstieg ergibt[2]. Die Steilheit dieses Anstieges ist natürlich auch von der Galvanometerempfindlichkeit abhängig und das führt gerade bei sehr kleinen Depolarisatorkonzentrationen und damit geringen Stufenhöhen zu schlecht auswertbaren Polarogrammen.

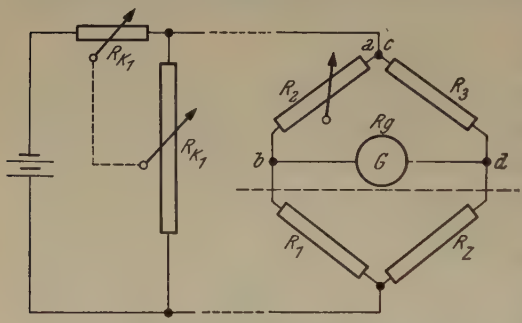


Abb. 1. Schema der Ladestromkompensation. R_z = Zellenwiderstand, R_g = Galvanometerwiderstand, Rk_1 und Rk_2 = *Kohlrausch*-Walze, $R_1 = 1000\ \Omega$, $R_2 = 50\ \Omega$, $R_3 = 10$ bis $50\ k\Omega$.

Dieser Ladestrom läßt sich nach Abb. 1 weitgehend kompensieren. Aus der Darstellung in Abb. 1 lassen sich aber auch die Grenzen der Anwendbarkeit und die Dimensionierung leicht erkennen. Es handelt sich um eine Brückenschaltung, bei der der Zellwiderstand R_z in einem Zweig und ein stufenlos veränderlicher Widerstand R_2 in einem anderen Zweig liegt. Solange der scheinbare Widerstand der Zelle als konstant angesehen werden kann — was nur bei gleichbleibender Tropfzeit und Abwesenheit eines Depolarisators gilt —, so ist die Brücke im Gleichgewicht zu halten. Da bei negativer werdenden Zellenpotentialen die Tropfzeiten kleiner werden, wird die Ladestromkompensation in diesem Bereich immer unwirksamer werden.

Der scheinbare Zellwiderstand ergibt sich aus der an der Zelle liegenden Spannung und dem gemessenen Ladestrom und läßt sich bei linearer Abhängigkeit von Strom und Spannung als *Ohm*scher Widerstand mit einem festen Widerstandswert darstellen.

Aus Abb. 1 geht aber auch hervor, daß durch die Brückenwiderstände ein Spannungsteiler gebildet wird, so daß an der Meßzelle nicht mehr das abgegriffene Walzenpotential liegt, sondern ein kleineres. Dies bedeutet aber eine scheinbare Verschiebung des Halbwellenpotentials nach negativeren Werten, so daß eine $i \cdot R$-Korrektur notwendig wird.

Dabei bedeutet R den gesamten wirksamen Widerstand, der in Serie zur Meßzelle liegend anzunehmen ist und dessen Berechnung umständlich ist.

Der Weg der Berechnung des gesamten Brückenwiderstandes kann hier nur angedeutet werden: Man behandelt z. B. den Teil oberhalb der strichlierten Linie in Abb. 1 als Vierpol, führt eine Dreieck-Stern-Transformation der drei Widerstände durch[3] und setzt sodann die Sternschaltung sinngemäß an die beiden restlichen Widerstände an; damit kommt man zu einer *Kirchhoff*schen Verzweigung, die nun leicht berechenbar ist, und einem in Reihe dazu liegenden Widerstand. Oder man setzt die Knotenbedingungen an und kommt so zu einer Reihe von Gleichungen, die in üblicher Weise gelöst werden können.

3. Die Galvanometerdämpfung.

Die Oberfläche der sich bildenden Hg-Tropfen vergrößert sich stetig bis zum Tropfenfall; dies führt infolge der ständig sich wiederholenden Aufladung der Tropfen zu einem sägezahnförmigen Stromverlauf in der Meßanordnung, wodurch die Auswertung der erhaltenen Kurven erschwert wird. Liegt nun die Schwingungsdauer des verwendeten Galvanometers über der Tropfzeit, so wird dadurch eine gewisse Dämpfung hervorgerufen, die aber meist nicht ausreicht, um glatte Kurven zu erhalten. Arbeitet man außerdem mit langsam tropfenden Kapillaren (etwa 5 bis 10 Sek.), so kann eine steilere Stufe (etwa $n = 1$) unter Umständen von 2 bis 3 Tropfen eingeschlossen werden. Es sind nun aber mindestens drei phasengleiche Meßpunkte für eine Tangentenbildung an eine Stufe erforderlich, so daß unter den obigen Bedingungen die Auswertung eines Polarogramms sehr erschwert oder sogar unmöglich sein kann. Wählt man die Tropfzeiten kurz, so besteht bei stark negativen Potentialen (solche waren bei unseren Messungen zu erwarten) Gefahr, knapp an den Fließbeginn der Kapillaren zu kommen, wodurch sich andere Störungen, die später behandelt werden sollen, ergeben. Aus diesen Gründen wählten wir Tropfzeiten zwischen 1 bis 2 Sek., deren Zacken durch eine Kapazität von etwa 2000 μF parallel zum Galvanometer ohne Schwierigkeiten gedämpft werden konnten, so daß sich ein praktisch stetiger Kurvenverlauf ergab. Macht man die kapazitive Dämpfung zu groß, so wird die Galvanometeranzeige träge und eventuell im Polarogramm auftretende Maxima werden unscharf angezeigt[2]. Darüber hinaus werden aber durch den Kondensator die polarographischen Stufen verzerrt, wie bereits *P. Delahay*[4] festgestellt hat.

Ohne zunächst auf eine exakte Behandlung dieses Problems einzugehen (dies soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben), kann man einen qualitativen Überblick auf folgendem Weg erhalten:

[3] *F. Benz*, Einführung in die Funktechnik, S. 72. Wien. 1950.
[4] *P. Delahay*, Bull. soc. chim. France 1948, 527.

Nimmt man an, daß der im Meßkreis fließende Strom i_d (Abb. 2) nur von den in der Zelle vor sich gehenden Vorgängen (Abscheidung und Diffusion) bestimmt wird, so stellt sich am Widerstand R_g (Galvanometer) eine bestimmte Spannung ein, die bei gleichbleibendem i_g ebenfalls konstant ist. Der Kondensator C wird sich bei der Ausbildung dieser Spannung zunächst nach einer e-Funktion aufladen. Der hierbei einmalig fließende Strom sei hier vernachlässigt. Ändert sich nun i_g, so ändert sich damit aber auch E_r (Spannung am Galvanometer). Dies bewirkt aber wieder einen Stromfluß in C, dessen Größe $C \cdot dE/dt$ ist. Wenn man, wie anfangs angenommen, i_d als unabhängig von den Vorgängen außerhalb der Zelle betrachtet, so bedeutet dieser Kondensatorstrom auf Grund der Knotenbedingung: $i_d - i_C - i_g = 0$ ein Kleinerwerden des Galvanometerstromes i_g.

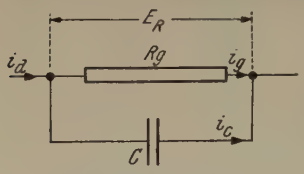


Abb. 2. Schema der kapazitiven Galvanometerdämpfung.

Im E,i-Diagramm bedeutet dies eine Durchbiegung der polarographischen Kurve nach unten. Die Durchbiegung wird außer von den Daten der verwendeten Schaltmittel (C, R_g) auch von der Größe dE/dt oder, was gleichbedeutend ist, von di_d/dt abhängen, so daß die größte Abweichung von der Idealform der polarographischen Stufe im Punkte des Halbwellenpotentials auftreten wird.

Die Wirkung der Dämpfung beruht darauf, daß bei periodischen Stromänderungen (Stromzacken des Polarogramms) im ansteigenden Bereich der Kondensator aufgeladen wird und damit nach den obigen Überlegungen i_g kleiner als i_d wird, während im abfallenden Bereich der Kondensator infolge des Absinkens von E_r sich nach einer e-Funktion über R_g entladen wird, wodurch i_g größer als i_d wird. Da die Auflade- und Abklingfunktion von C sowohl von dessen Größe als auch von der Größe von R_g abhängig ist, gemäß der Zeitkonstante dieser Anordnung, $\tau = C \cdot R$, hat man es in der Hand, durch Vergrößerung von C oder R die Glättung der Strom-Spannungs-Kurve theoretisch beliebig weit zu treiben. Praktisch wird man jedoch innerhalb gewisser Grenzen bleiben müssen, da

1. einem großen R_g ein großes E_r entspricht, so daß eine Korrektur nach $i \cdot R$ unbedingt erforderlich wird und

2. einem zu großen C eine zu große Stufendurchbiegung entspricht, die eine Auswertung ziemlich erschweren kann.

Die von uns angegebenen Größen von R und C sind empirisch ermittelt und haben sich gut bewährt.

Nebenbei sei noch bemerkt, daß polarographische Maxima, die man ebenfalls als Stromzacken auffassen kann, genau der gleichen Dämpfung unterliegen, die allerdings nicht mit der auf chemischen Wegen herbeigeführten Maximumdämpfung gleichgesetzt werden darf.

Beim Aufbau der kapazitiven Dämpfung hat es sich gezeigt, daß es zweckmäßiger ist, zwei Elektrolytkondensatoren, die wegen der hohen Kapazitätswerte allein in Frage kommen, zu verwenden, die man gegenpolig schaltet. *G. E. Philbrook* und *H. M. Grubb*[5] verwenden ebenfalls eine kapazitive Galvanometerdämpfung, schalten jedoch die beiden Elektrolytkondensatoren gegenpolig in Serie und diese Anordnung dann parallel zum Galvanometer. Der Vorteil unserer Anordnung liegt darin, daß man mit wesentlich kleineren Einzelkapazitäten auskommt. Die Parallelschaltung zweier gleichgroßer Kondensatoren liefert bekanntlich die doppelte, ihre Hintereinanderschaltung dagegen nur die halbe Nennkapazität. Die Restspannung wird in beiden Fällen unwirksam gemacht. Elektrolytkondensatoren haben immer einen gewissen Reststrom, der beim Einschalten der Dämpfung zu außerordentlich starken Stromstößen im Galvanometer führen kann, wodurch dieses, namentlich bei hohen Empfindlichkeiten, gefährdet wird. Ferner ist zu bedenken, daß derart hohe Kapazitäten sich leicht durch Luftelektrizität aufladen können, besonders dann, wenn bei der Verdrahtung Drahtenden als Spitzen stehen bleiben. Wir haben deshalb alle Lötstellen mit Paraffin überzogen, um diese Spitzenwirkung zu unterbinden. Besser ist es jedoch, die Kondensatoren bei Nichtgebrauch nicht nur abzuschalten, sondern auch kurzzuschließen. Den dabei auftretenden Abbau der dielektrischen Schicht kann man durch zeitweiliges Anlegen einer polrichtigen Formierungsspannung im abgeschalteten Zustand rückgängig machen. Die angelegte Spannung und die Regenerierungszeit sollte dabei stets gleich sein. Selbstverständlich müssen die Kondensatoren nach dem Formieren wieder entladen werden. Dieser Hinweis gilt naturgemäß für alle verwendeten Elektrolytkondensatoren. Um Fehlschaltungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen eigenen Schalter vorzusehen, der beim Formieren alle Kondensatoren von den Stromkreisen abtrennt und beim Wiedereinschalten über eine Zwischenstufe eine Entladung bewirkt (im Schaltbild nicht eingezeichnet).

Der in Abb. 6c gezeichnete dritte Kondensator dient zur Stromglättung bei differentialpolarographischen Aufnahmen und wird dort näher besprochen (siehe Abschnitt 4).

4. Die Differentialbrücke.

Bei der Aufnahme differentialpolarographischer Kurven wird die Stromdifferenz zwischen zwei möglichst gleichen Zellen bei verschiedener Depolarisatorkonzentration gemessen[6]. Die hierzu erforderliche Anordnung ist eine Brückenschaltung, die so ausgelegt sein muß, daß bei gleicher Depolarisatorkonzentration in beiden Zellen das Brückeninstrument bei allen angelegten Spannungen stromlos bleibt. Da es praktisch nicht möglich ist, zwei Zellen elektrisch vollkommen gleich-

[5] *G. E. Philbrook* und *H. M. Grubb*, Anal. Chim. **19**, 8 (1947).

[6] *G. Semerano* und *L. Riccoboni*, Gazz. chim. ital. **72**, 297 (1942). — *S. Stankoviansky*, Chem. Zvesti **3**, 266 (1949). — *A. E. Kanevskii*, J. obschtsch. Khim. **17**, 514 (1944). — *L. Girey* und *A. A. Smales*, Analyst **75**, 287 (1950). — *J. Smelik* und *H. Käs*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 65 (1951). — *M. Ishibashi* und *T. Fujinaga*, Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 261 (1950).

wertig aufzubauen (verschiedene Kapillarkonstanten usw.), muß eine Abgleichmöglichkeit vorgesehen werden. Wie aus dem Prinzipschaltbild (Abb. 3) hervorgeht, sind zwei veränderliche Widerstände (P_3^1 und P_3^2) vorgesehen, die sowohl einen Längs- als auch Querabgleich der Brücke ermöglichen. Die Brücke selbst ist völlig symmetrisch aufgebaut, die Widerstandswerte wurden durch Versuche ermittelt.

Der Längsabgleich erfolgt durch P_3^2 und dient zum Ausgleich der verschiedenen Kapillar- und Zellkonstanten. Er ist daher bei Kapillarenwechsel neu vorzunehmen. Der Querabgleich an P_3^1 dient nur zur Symmetrierung der Brücke selbst und wird so vorgenommen, daß man die Punkte *18* und *19* über je ein Milliamperemeter miteinander verbindet, an diesen Punkt und Punkt *7* eine kleine Gleichspannung legt (3 bis 4 V), P_3^1 etwa in die Mitte stellt und durch Verändern von P_3^1 ein zwischen die Punkte *15* und *16* gelegtes Nullinstrument auf Stromlosigkeit bringt. Eine Veränderung von P_3^2 bringt zwar die Brücke etwas aus dem Gleichgewicht, doch lassen sich diese geringen Änderungen, wenn überhaupt notwendig, rasch wieder abgleichen.

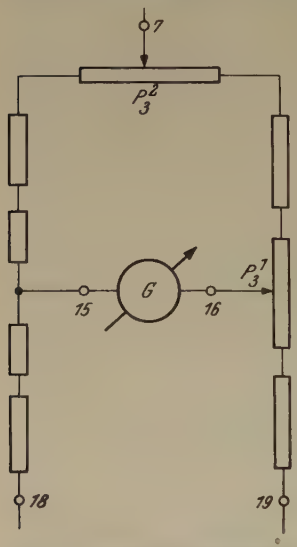


Abb. 3. Schema der Brückenschaltung zur Aufnahme differentialpolarographischer Kurven. (Die Zahlen in den Kreisen geben die entsprechenden Positionen der Gesamtschaltung, Abb. 6.)

Infolge der verschiedenen Tropfzeiten der Kapillaren, selbst bei gleichen Kapillarkonstanten, treten durch die Interferenz der hier noch nicht gedämpften Stromzacken Störungen im Brückengleichgewicht auf, die sich im Polarogramm als Scheinwellen oft störend bemerkbar machen. Um diese Interferenz wenigstens teilweise auszuschalten, haben wir erstmalig versucht, durch einen über die beiden Tropfelektroden gelegten Kondensator eine gewisse Dämpfung zu erreichen. Es gelingt so tatsächlich, bei nicht zu großen Tropfzeitunterschieden, eine Wellenbildung zu verhindern. Eine theoretische Untersuchung soll in einer späteren Mitteilung angestellt werden, in der auch einige Beispiele gebracht werden sollen.

Der Schalter S_5 (vgl. Abb. 6e) gestattet ein Aus- und Einschalten der Brückenanordnung und damit den Übergang von Einzel- auf Differentialpolarographie. Dabei ist zu beachten, daß der oben erwähnte *Dämpfungskondensator* mit *abgeschaltet* werden muß, weil die sonst bei Einzelaufnahmen unbenützte Zelle kapazitiv und über den endlichen Innenwiderstand des Kondensators an den einzelpolarographischen Meßkreis angeschlossen bleibt und zu Störungen Anlaß gibt. Es wurde daher S_5 um einen weiteren, nicht gezeichneten Kontakt vergrößert,

der diese Abschaltung unabhängig vom Dämpfungsschalter vornimmt. Eine Fehlmessung ist daher ausgeschlossen.

Im Zusammenhang mit der Differentialbrücke möge noch kurz der Umschalter S_1 (Abb. 6g) erwähnt werden. Er dient zur elektrischen Vertauschung der beiden Meßzellen einerseits und zum Umschalten von Tropfelektroden auf rotierende Elektroden. Bei Einzelaufnahmen mit Tropfelektroden kann wahlweise die eine oder andere Zelle benützt werden, während z. B. die jeweils abgeschaltete mit Stickstoff begast werden kann. Die dadurch erreichte Zeitersparnis macht sich besonders bei Serienuntersuchungen bemerkbar. Bei Differentialaufnahmen wird das Abgleichen der Brückenanordnung sehr erleichtert, weil bei richtig eingestellter Brücke und Vertauschung der beiden Zellen eine zur x-Achse symmetrische Kurve erhalten werden muß.

5. Das Derivierglied.

Wenn man von einer gegebenen Kurve die erste Ableitung auf elektrischem Weg erhalten will, so stehen im allgemeinen fünf Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Die Verwendung eines Zweispulengalvanometers[7], wobei in einer Spule i_d fließt und in der anderen di/dE induziert wird, was mit einem normalen Galvanometer gemessen wird.

2. Die Verwendung zweier Elektroden, deren Potential sich um ΔE unterscheidet[8].

3. Das Anlegen einer überlagerten Wechselstromkomponente an eine Elektrode[9, 10].

4. Eine Derivierung an einem L-C-Glied und schließlich

5. eine Derivierung an einem C-R-Glied[7, 11–16].

Der erste Weg setzt zunächst ein Zweispulengalvanometer voraus, welches normalerweise in keinem handelsüblichen Polarographen enthalten ist, außerdem aber noch ein weiteres hochempfindliches Galvanometer, so daß diese Anordnung sehr kostspielig wird. Die Verwendung von zwei Elektroden ist mit all den Schwierigkeiten der Differential-

[7] *J. Heyrovsky*, Chem. Listy **35**, 155 (1941); **43**, 149 (1949).
[8] *J. Heyrovsky*, Chem. Listy **40**, 222 (1946); Analyst **72**, 229 (1947).
[9] *P. Delahay*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **67**, 166 (1948).
[10] *G. W. Sample*, B. P. 599409.
[11] *P. Leveque* und *F. Roth*, J. chim. phys. **46**, 480 (1949).
[12] *J. Vogel* und *J. Rihe*, J. chim. phys. **47**, 5 (1950).
[13] *L. Ariey* und *A. A. Smales*, Analyst **75**, 287 (1950).
[14] *P. Leveque* und *F. Roth*, J. chim. phys. **47**, 623 (1950).
[15] *J. J. Lingane* und *R. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 790 (1952).
[16] *H. L. Kies* und *H. Nijon*, Analyt. Chim. Acta **9**, 462 (1953).

polarographie behaftet und kommt daher ebenfalls nicht in Frage. Das Anlegen einer Wechselspannung bereitet an und für sich keine Schwierigkeiten, doch hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, daß die Galvanometerempfindlichkeit meist zu gering ist, so daß zur Aufnahme der derivierten Kurven ein Verstärker erforderlich wäre. Es bleiben somit praktisch nur die beiden zuletzt genannten Verfahren. Eine Derivierung über ein L-C-Glied setzt bei den geringen zu erwartenden Werten von di/dt (oder dE/dt) eine sehr große Induktivität voraus, deren Beschaffung auf Schwierigkeiten stieß, so daß wir uns für ein R-C-Glied entschieden. Diese Schaltung ist zwar schon mehrmals in der Literatur beschrieben worden[7, 11–16]; da wir aber einige geringfügige Abänderungen vorgenommen haben, diese Schaltung demnächst einer etwas eingehenderen theoretischen Betrachtung unterziehen wollen, sei sie hier kurz skizziert.

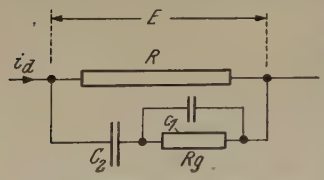


Abb. 4. Schema der Anordnung zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven.

Die Wirkungsweise ist etwa folgende (vgl. Abb. 4): Der in der normalen polarographischen Anordnung fließende Strom i_d ruft am Widerstand R einen proportionalen Spannungsabfall E hervor. Solange sich i_d nicht ändert, bleibt E konstant. Parallel zu R liegt ein Kondensator C_2 und mit diesem in Reihe das Galvanometer R_g. Bei konstantem E wird der Kondensator C_2 einmal aufgeladen, wobei durch R_g ein einmaliger Strom fließt, dessen Stärke nach einer e-Funktion bis zum Wert 0 abnimmt. Ändert sich nun i_d und damit E, so fließt durch C (und damit auch R_g) ein Strom, der proportional dE/dt (und damit di_d/dt) ist. Da bei einer normalen polarographischen Anordnung der Spannungsanstieg an der Zelle zeitlich konstant ist, ist die Zellenspannungsänderung der Zeit proportional, so daß an Stelle von dE_z/dt auch di_d/dt treten kann (E_z = Spannung an der Zelle). Man sieht also leicht ein, daß das Galvanometer in der gewählten Anordnung in erster Annäherung die erste Ableitung von i_d nach der Zeit oder, was dasselbe ist, von i_d nach der Zellspannung anzeigt.

Diese Anordnung ist aber noch nicht ideal, da die Stromzacken, die durch den Tropfenfall verursacht werden, zu Überlagerungen der erhaltenen Kurve führen, ähnlich wie bei einer einzelpolarographischen Aufnahme ohne Dämpfung. Der Derivierkondensator bewirkt zwar eine geringfügige Dämpfung des Galvanometers, doch reicht diese nicht aus, um einigermaßen glatte Kurven zu erhalten. Man muß daher das Galvanometer zusätzlich kapazitiv dämpfen. Dadurch wird nun wohl die gewünschte, leicht auswertbare Kurvenform erhalten, doch tritt infolge der zusätzlichen Parallelkapazität eine Verformung der Kurve ein, deren Berechnung nicht mehr ganz einfach ist.

Setzt man, wie bei der Behandlung der Dämpfung (siehe dort!), zunächst voraus, daß der durch die Zelle fließende Strom i_d nur von den Vorgängen in dieser bestimmt wird, und läßt man zunächst den Dämpfungskondensator C_1 weg, so wird eine Zunahme von i_d den Spannungsabfall an R vergrößern, dadurch aber auch ein dieser Änderung proportionaler Strom durch den Kondensatorzweig (C_2, R_g) fließen, so daß der Gesamtwiderstand der ganzen Anordnung letzten Endes kleiner als R werden muß. Durch diese gegenseitige Beeinflussung wird zunächst einmal schon die erste Ableitung von i_d nach der Zeit durch eine Kurve überlagert. die proportional der ersten Ableitung von i_g nach der Zeit verläuft. Diese letztgenannte Kurve kann in erster Näherung auch proportional einer zweiten Ableitung von i_d nach der Zeit gesetzt werden. Es treten also schon ohne Anwendung einer kapazitiven Galvanometerdämpfung verzerrte Kurven auf, wie dies schon von *J. J. Lingane* und *R. Williams*[15] gefunden wurde. Der Versuch, diese Kurve und auch die nach Hinzufügen eines Dämpfungskondensators erhältliche theoretisch zu behandeln, soll einer späteren Mitteilung vorbehalten werden.

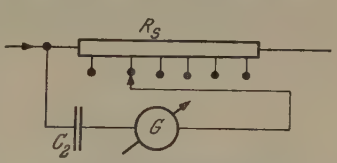


Abb. 5. Prinzipschaltung eines *Airton*-Shunts.

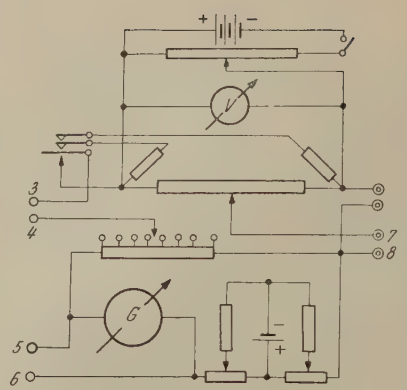
Wegen der Verwendung von Elektrolytkondensatoren mit ihrem unvermeidlichen Leckstrom (endlicher Widerstand auch bei Gleichspannung) haben wir eine Kompensationsmöglichkeit nach Art der Ladestromkompensation vorgesehen, die aus einem festen Widerstand (50 kΩ) und einem Regelwiderstand P_6 besteht.

Der Schalter U_6 (Abb. 6f) dient zur stufenweisen Änderung des Derivierwiderstandes R und damit zur Anpassung der Gesamtanordnung an die jeweils vorliegenden Meßbedingungen.

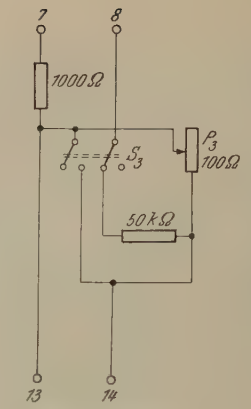
Je größer R wird, um so größer wird einerseits die Scheitelhöhe der di/dE-Kurve, anderseits aber auch die Potentialverschiebung $R \cdot i_d$. Daß letztere unbedingt bei der Auswertung der Polarogramme berücksichtigt werden muß, braucht wohl nicht besonders betont zu werden. Um diesen Korrekturfaktor im Derivierglied für alle Werte von R gleich zu machen, haben *Lingane* und *Williams*[15] diesen Widerstand nach Abb. 5 etwas abgeändert.

Wir haben, ohne zur Zeit unserer schon länger zurückliegenden Versuche von der genannten Arbeit Kenntnis zu haben, die einfachere, hier beschriebene Anordnung gewählt, zum Teil schon deshalb, weil bei nicht zu großen Werten von R die Korrektur vernachlässigt werden kann, namentlich bei Übersichtsaufnahmen.

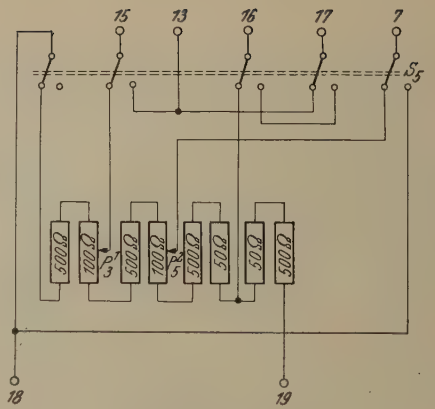
Gesamtschaltung: Abschließend seien noch einige allgemeine Hinweise zum Aufbau und zur Verwendung des beschriebenen Gerätes gegeben.



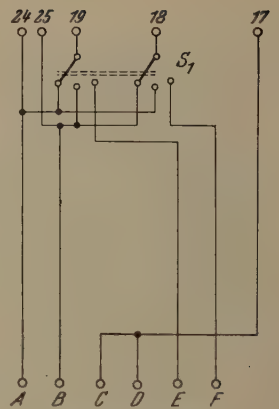
a Polarograph.



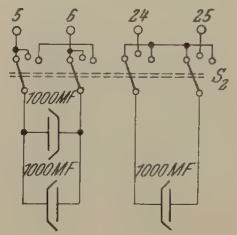
d Ladestr. Kompens



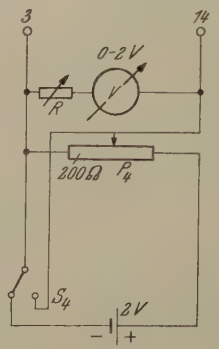
e Differential-Brücke



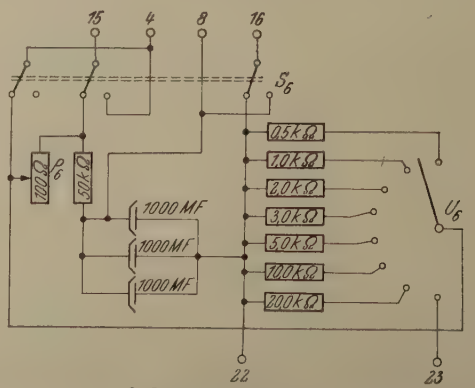
g Elektroden-Umsch.



c Dämpfung



b Vorpotential



f Derivier-Glied

Abb. 6. Gesamtschaltplan des Zusatzgerätes. *a* Ursprünglicher Polarograph, *b* Vorpotential, *c* Dämpfungsanordnung, *d* Ladestrom-Kompensation.

Die einzelnen Schaltgruppen sind getrennt gezeichnet und so zusammenzuschalten, daß Punkte gleicher Nummern miteinander zu verbinden sind. Die am ursprünglichen Polarographen notwendigen Änderungen beschränken sich auf die Auftrennung der Leitungen zwischen den Punkten *3* und *4* sowie *5* und *6*. Alle Schalter sind in Ein-Stellung gezeichnet. Sie werden wegen der besseren Kontaktgabe als Federpaketschalter mit Edelmetallkontakten, wie sie in der Fernsprechtechnik üblich sind, ausgeführt. Die anfänglich von uns verwendeten Einbaukippschalter haben zu vielen Störungen geführt. Der Stufenschalter U_6 besitzt ebenfalls Edelmetallkontakte. An die Klemmen *A* und *B* werden die Tropfelektroden, an *C* die miteinander verbundenen Bodenelektroden oder Elektroden zweiter Art angeschlossen. Die beiden rotierenden Platinelektroden (vgl. *W. Stoll* und *H. Berbalk*[17]) werden mit *E* und *F*, die miteinander verbundenen Kalomelelektroden mit *D* verbunden. Alle zur Verwendung gelangenden Elektrolytkondensatoren sollen möglichst verlustarm sein, das heißt einen nur geringen Leckstrom aufweisen.

Wie schon eingangs erwähnt, gestattet die hier beschriebene Anordnung die Kombination aller Schaltgruppen, sowohl für Reduktions- als auch Oxydationsmessungen in einfachster Weise. Dabei möge jedoch betont werden, daß z. B. die Verwendung von Ladestromkompensation *und* Differentialbrücke zwar möglich, aber sinnlos ist, die Kurvenderivierung hingegen sowohl mit Ladestromkompensation als auch mit der Differentialbrücke angewendet werden kann.

---

[17] *W. Stoll* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **84**, 1179 (1953).

Die schaltungsmäßige und mathematische Behandlung der elektrischen Kurvenderivierung mit kapazitiver Galvanometerdämpfung.

Von

H. Berbalk.

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. April 1955.)

Die früher mitgeteilte Schaltung zur kapazitiven Galvanometerdämpfung und zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven ruft Kurvenverzerrungen hervor. Es wird versucht, diese mathematisch zu erfassen; die erhaltenen Gleichungen werden diskutiert.

Schon in der vorigen Mitteilung[1] wurde darauf hingewiesen, daß polarographische Kurven bei Verwendung bestimmter Hilfsschaltungen verzerrt werden. Obwohl diese Veränderungen schon längere Zeit bekannt sind[2], wurden bisher nur wenige Versuche unternommen[3, 4], die auftretenden Probleme mathematisch zu erfassen. Wir wollen daher hier versuchen, wenigstens die einzuschlagenden Wege aufzuzeigen, die eine Abschätzung und Berechnung derjenigen Kurvenveränderungen gestatten, die *nur* durch die verwendete Apparatur bedingt sind. Wieweit die von verschiedenen Autoren aufgestellten polarographischen Grundgleichungen dem chemischen und elektrochemischen Verhalten der

[1] *H. Berbalk* und *W. Stoll*, Mh. Chem. **86**, 564 (1955).

[2] Vgl. z. B. *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950. — *J. Heyrovsky*, Polyrographisches Praktikum. Berlin. 1948.

[3] *J. Heyrovsky*, Chem. Listy **35**, 155 (1941); **40**, 222 (1946); **43**, 149 (1949); Analyst **72**, 229 (1947). — *P. Delahay*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **67**, 166 (1948). — *P. Leveque* und *F. Roth*, J. chim. phys. **46**, 480 (1949); **47**, 623 (1950).

[4] *J. J. Lingane* und *R. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 790 (1952).

einzelnen Substanzen entsprechen, soll hier völlig unberücksichtigt bleiben.

Bei unserem Vorgehen müssen noch bestimmte Einschränkungen und Vereinfachungen vorausgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wollen wir uns nur mit derivierten Kurven, die mittels der *Leveque-Roth*-Schaltung erhalten wurden, und mit der zusätzlichen kapazitiven Galvanometerdämpfung in dieser Anordnung befassen.

Den folgenden Betrachtungen wurde die früher[1] mitgeteilte Schaltung zugrunde gelegt (Abb. 1), auf deren Unterschiede gegenüber der von *J. J. Lingane* und *R. Williams*[4] untersuchten Anordnung bereits hingewiesen wurde.

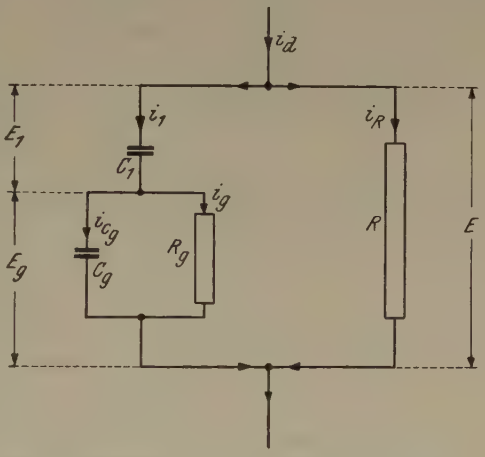


Abb. 1. Gesamtschaltung zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven mit zusätzlicher kapazitiver Galvanometerdämpfung.

Man kann nun grundsätzlich die Wirkungsweise der in Abb. 1 gezeigten Schaltung in zweierlei Weise behandeln. Man kann erstens die gesamte Anordnung als eine Art Netzwerk behandeln und die erforderlichen Gleichungen auf Grund der Knotenbedingungen ansetzen. Hierbei ist aber zu bedenken, daß in diese Gleichungen die Scheinwiderstände der verwendeten Kapazitäten (Z) eingehen. Diese Scheinwiderstände sind aber frequenzabhängige Größen, deren Werte man bei nichtperiodischen Vorgängen, die in der Polarographie vorherrschen, nicht ohne weiteres angeben kann. Die Deutung der — am besten durch Ansetzen der entsprechenden Determinanten erhältlichen — Endgleichung stößt daher auf Schwierigkeiten. Der zweite mögliche Weg, die Aufteilung in einzelne Schaltelemente und deren Behandlung, führt eher zum Ziel und wurde daher hier bevorzugt.

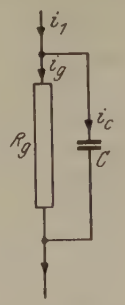


Abb. 2. Schema der kapazitiven Galvanometerdämpfung.

Betrachtet man zunächst die kapazitive Galvanometerdämpfung (Abb. 2), so erkennt man sofort, daß hier eine Parallelschaltung eines Kondensators C zu einem Widerstand R_g vorliegt (die Induktivität der den Widerstand R_g bildenden Galvanometerspule kann hier ohne weiteres vernachlässigt werden). Der durch einen Kondensator C fließende Strom ist ein Lade- bzw. Entladestrom

und proportional der an C liegenden zeitlichen Spannungsänderung dE/dt und dessen Kapazität C. Es gilt also:

$$i_C = C \cdot dE/dt. \tag{1}$$

Anderseits ist die an C auftretende Spannung abhängig von R_g und von dem durch R_g fließenden Strom i_g nach:

$$E = i_g \cdot R_g. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) folgt weiter

$$i_C = C \cdot R_g \cdot di_g/dt, \tag{3}$$

was aber nichts anderes als die erste Ableitung des durch das Galvanometer fließenden Stromes nach der Zeit darstellt. Berücksichtigt man ferner die Knotenbedingung für die Ströme:

$$i_1 - i_c - i_g = 0$$

oder

$$i_g = i_1 - i_c, \tag{4}$$

$$i_g = i_1 - C \cdot R_g \frac{di_g}{dt} \tag{5}$$

so sieht man, daß der vom Galvanometer angezeigte Strom i_g nur dann i_1 entspricht, wenn $di_g/dt = 0$ wird. Das heißt aber, daß dieser Fall nur dann eintreten kann, wenn i_g konstant ist. Bei jedem Ansteigen von i_1 und damit auch von i_g fließt ein Teil von i_1 als Ladestrom über den Kondensator, wodurch i_g kleiner wird als i_1. Die Folgen dieser gegenseitigen Beeinflussung entnimmt man am besten einer graphischen Darstellung (Abb. 3). An der Stelle, an der dE/dt am größten wird, das ist im Punkte des Halbwellenpotentials, wird die Abweichung des angezeigten Stromes i_g vom wahren Diffusionsstrom i_1 ebenfalls am größten. Es erscheint daher die polarographische Kurve in der Mitte der Stufe durchgebogen. Diese Durchbiegung wird um so größer, je größer dE/dt, also die Stufensteigung, und je größer C und R_g werden.

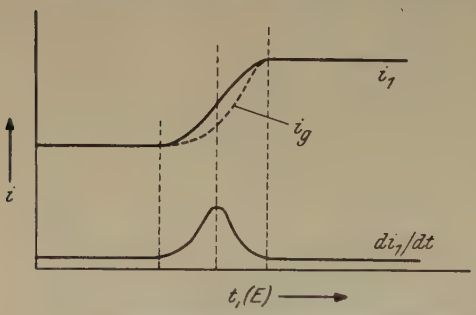


Abb. 3. Polarographischer Strom-Spannungs-Verlauf. Ungestörter Diffusionsstrom i_d (obere Bildhälfte, voll ausgezogen); erste Ableitung des ungestörten i_d nach der Zeit (untere Bildhälfte); gemessene verzerrte Stufe (obere Bildhälfte, strichliert).

Ferner ist folgendes zu bedenken: Ein durch einen Widerstand R fließender Strom i ruft an diesem einen Spannungsabfall hervor. Dieser Spannungsabfall $i \cdot R$ verringert in der polarographischen Anordnung die an der Zelle liegende Spannung, bedeutet also im i_d-E_w-Diagramm eine Verschiebung der wahren Spannung gegenüber der gemessenen nach positiveren Werten. Solange im Stromkreis nur *Ohm*sche, also frequenzunabhängige, Widerstände vorliegen, läßt sich diese Potential-

verschiebung leicht berechnen; der Widerstand einer Kapazität ist jedoch von der Größe der angelegten Spannungsänderung abhängig. Bei einer Anordnung von R und C, wie in Abb. 2, ist deshalb der mit veränderlichem i_1 veränderliche Scheinwiderstand von C zu berücksichtigen. Er verändert den Gesamtwiderstand der Anordnung nach dem *Kirchhoff*schen Gesetz und damit auch den an diesem Gesamtwiderstand auftretenden Spannungsabfall, der an Stelle des früheren $i \cdot R$ in Rechnung gesetzt werden muß. In den meisten Fällen wird man jedoch diese zusätzliche Änderung als klein gegenüber anderen Meßfehlern neben $i \cdot R$ vernachlässigen können. Es sei auch ausdrücklich betont, daß, genau genommen, an Stelle von R_g die *Kirchhoff*sche Summe *aller* durch den Kondensator C geshunteten Widerstände, wie Zellwiderstand, *Kohlrausch*-Walze usw., zu treten hätte. Eine Berücksichtigung aller dieser Faktoren würde aber zu recht umständlichen Berechnungen führen und den Rahmen dieser Überlegungen überschreiten.

Es sei deshalb hier nur noch kurz das Prinzip der Unterdrückung der störenden Stromzacken, die durch die sich immer wieder neu bildenden und abfallenden Quecksilbertropfen hervorgerufen werden, erläutert. — Ein Ansteigen von i_1 führt, wie früher dargelegt, zur Aufladung des Kondensators C. Ein kurz darauf einsetzender Abfall von i_1 bewirkt an R_g eine Verkleinerung des Spannungsabfalles, wodurch der vorher aufgeladene Kondensator sich bis zu dieser Spannung entladen kann. Dieser Ladestrom fließt zusätzlich zu i_1 durch das Galvanometer, vergrößert also i_g. Durch diese periodische Aufeinanderfolge von Ladung und Entladung tritt daher eine gewisse Glättung des Galvanometerstromes ein. Je größer C und R_g sind, desto weniger wellig wird deshalb i_g sein. Einer beliebigen Vergrößerung sind aber aus den früher über die Kurvenveränderung dargelegten Gründen Grenzen gesetzt.

Aus Gl. (3) geht aber auch hervor, daß man die erste Ableitung des durch einen Widerstand fließenden Stromes erhält, wenn man den durch C fließenden Strom mißt. Es kann daher eine Anordnung nach Abb. 2 zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven dienen.

Bei der Aufnahme von Polarogrammen kommen mitunter Störungen vor, die durch den Depolarisator oder die Grundlösung bedingt sind und die Auswertung der erhaltenen Kurven sehr erschweren können. Es sei z. B. an bestimmte Maxima erinnert, die durch eine Strömungsbildung in der Diffusionsschichte um den Hg-Tropfen und dadurch bedingte Veränderung der Diffusionsschichte hervorgerufen werden. In manchen Fällen lassen sich diese Maxima auch durch „Dämpfer" nur schwer unterdrücken. Ferner lassen sich oft zwei Halbstufenpotentiale nur schwer voneinander unterscheiden, wenn sie zu nahe beisammen liegen. Es ergeben sich dann Kurven, die keinen waagrechten Verlauf zwischen den beiden Einzelstufen besitzen, sondern einen Wendepunkt.

An dieser Stelle wird aber, im Gegensatz zum Halbwellenpotential, die erste Ableitung der Kurve ein Minimum aufweisen. Der Verlauf der ersten Ableitung wird also etwa folgender sein:

Annähernd waagrechter Teil, dann Anstieg zum Maximum des ersten Halbstufenpotentials, Abfall zum Minimum (eventuell nur Einsattelung der Kurve!) und anschließendes Maximum, dem zweiten Halbwellenpotential entsprechend. — Es werden also alle Wendepunkte der ursprünglichen Kurve durch Maxima bzw. Minima ersetzt, die sich wesentlich leichter auswerten lassen. Wir haben diese Überlegungen mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von Substanzgemischen, die im Rahmen unserer Zuckeruntersuchungen anfielen, anwenden können[5].

Die folgenden Rechnungen sind unter einigen einschränkenden Voraussetzungen angestellt:

1. Es wird angenommen, daß der Diffusionsstrom i_d nur durch die Vorgänge in der Zelle bestimmt ist, was sicher zutrifft.

2. Die Potentialänderung an der Zelle durch die Änderung des wirksamen Gesamtwiderstandes der hier betrachteten Anordnung (vgl. den Hinweis bei der Behandlung der Dämpfung) infolge des Ansteigens oder Abfallens von i_d wird vernachlässigt.

3. Ebenso werden alle anderen im Stromkreis liegenden Widerstände vernachlässigt.

Die Einschränkung der beiden letzten Punkte bedingt eine nicht ganz exakte Lösung des Problems. *J. J. Lingane* und *R. Williams*[4] haben diese Einschränkungen zwar nicht gemacht, haben dafür aber auf die Einbeziehung der Dämpfungskapazität verzichtet. Die hier gemachten Vereinfachungen sollen lediglich dazu dienen, die Berechnung der Gesamtanordnung etwas einfacher zu gestalten. Außerdem lassen sich diese Einschränkungen grundsätzlich auch aufheben, nur werden dann die erhaltenen Ausdrücke wesentlich komplizierter. Durch geeignete Wahl der Widerstands- und Kapazitätswerte können die auftretenden Fehler jedoch in Grenzen innerhalb der üblichen polarographischen Fehler gehalten werden.

Es sei hier zunächst die grundsätzliche Anordnung zur Kurvenderivierung ohne Galvanometerdämpfung nach Abb. 4 besprochen. Für die an den einzelnen Schaltelementen auftretenden Spannungen gilt:

$$E_c = E - E_g, \tag{6}$$

wobei $E = i_R \cdot R$ und wegen $i_R = i_d - i_1$ weiter

$$E = R \cdot (i_d - i_1) \tag{7}$$

ist.

[5] *W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 988 (1952).

Anderseits ist aber

$$E_g = i_1 \cdot R_g \tag{8}$$

und weiter

$$i_1 = C_1 \cdot dE_c/dt. \tag{9}$$

Durch Einsetzen von (7) und (8) in (6) erhält man E_c, welches in (9) eingesetzt, schließlich zu

$$i_1 = C_1 \cdot R \cdot di_d/dt - C_1 \cdot (R + R_g) \cdot di_1/dt \tag{10}$$

führt. i_1 stellt hier den durch das ungedämpfte Galvanometer fließenden Strom und i_d den Diffusionsstrom dar. Obwohl (10) in dieser Form (es kommt ja i_1 und di_1/dt nebeneinander vor) nicht zur unmittelbaren Berechnung von i_d aus dem gemessenen i_1 geeignet ist, lassen sich doch bereits einige Aussagen machen. Aus dem ersten Ausdruck der rechten Seite geht die gewünschte erste Ableitung von i_d nach der Zeit hervor. Nun wird zwar in der Polarographie nicht i_d gegen die Zeit, sondern gegen die Spannung E aufgetragen, wobei man der Einfachheit halber unter E die an der *Kohlrausch*-Walze abgegriffene Spannung versteht. Da sich die Walze aber mit gleichförmiger Geschwindigkeit dreht, kann bei Kenntnis der an den Walzenenden liegenden Spannung und der Umlaufzeit an Stelle der gewünschten Diffusionsstromänderung nach der Spannung, di_d/dE, auch die Änderung nach der Zeit, di_d/dt, treten. Aus dem gleichen Ausdruck geht auch hervor, daß der Absolutwert von i_1 außer von C_1 und R auch von di_d/dt abhängig ist. Dies bedeutet aber, daß bei flachen Stufen, wie sie bei vielen organischen Substanzen erhalten werden, dieser Wert ziemlich klein werden kann. Eine beliebige Vergrößerung von i_1 ist jedoch nicht möglich, wie der zweite Ausdruck in (10) lehrt. Dieses zweite Glied zeigt, daß es durch eine Anordnung nach Abb. 4 überhaupt nicht möglich ist, eine reine, unverzerrte Ableitung des Diffusionsstromes nach der Zeit zu erhalten und daß diese Verzerrung in einer ersten Ableitung des Galvanometerstromes nach der Zeit besteht (lediglich dann, wenn i_1 = konst. wird, verschwindet der zweite Ausdruck!). Versucht man i_1 zu vergrößern, sei es durch größeres C oder größeres R, so wird damit zwangsläufig auch der zweite Ausdruck der Gl. (10) und damit die Störung größer. Für die meisten Fälle darf man allerdings den zweiten Teil von (10) vernachlässigen, da er durch geeignete Dimensionierung der Schaltelemente sehr klein gegenüber dem ersten gehalten werden kann.

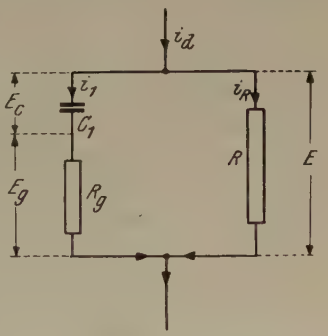


Abb. 4. Schema der Anordnung zur Kurvendifferentiation ohne Galvanometerdämpfung.

Da es, wie oben ausgeführt, auch von der Stufensteigung abhängt, wie groß i_1 wird, ist es zweckmäßig, eine der beiden Konstanten des ersten Gliedes von (10) veränderlich zu machen, um die Messung den jeweiligen Verhältnissen besser anpassen zu können. Wir haben daher R stufenweise veränderlich gemacht[1]. Daß der Spannungsabfall der gesamten Anordnung nach $i \cdot R$ bei der Bestimmung des Halbwellenpotentials in Rechnung gestellt werden muß, ist selbstverständlich. Es wird jedoch meist genügen, an Stelle der *Kirchhoff*schen Summe R allein zu berücksichtigen, um so die Rechnung zu vereinfachen.

Einige interessante Überlegungen lassen sich noch über den Ausdruck di_d/dt anstellen. Dieses di_d/dt steht ja an Stelle von di_d/dE (siehe oben!). Diese Größe ist *nur* von chemischen und elektrochemischen Bedingungen abhängig, kann also durch rein elektrische Hilfsmittel nicht beeinflußt werden. Anders dagegen di_d/dt, da man dieses auch als $(di_d/dE) \cdot (dE/dt)$ schreiben kann, wobei di_d/dE für die gleiche Substanz zwar unveränderlich ist (bei gleicher Konzentration!), dE/dt aber beliebig verändert werden kann. Mit anderen Worten heißt das, daß man die *Kohlrausch*-Walze einfach schneller umlaufen lassen kann, oder bei gleicher Umlaufzeit die angelegte Spannung vergrößern muß. Letzteres ist allerdings hier sinnlos, da man im Gegenteil versucht, die die Spannung E möglichst klein zu halten und damit das Polarogramm in der Spannungsachse zu dehnen (Vorpotential). Einer möglichen Vergrößerung der Walzenumlaufgeschwindigkeit stehen allerdings die in den Polarographen eingebauten Synchronmotoren mit ihrer starren Drehzahl entgegen. Diese Schwierigkeit ließe sich überwinden, doch darf nicht vergessen werden, daß eine polarographische Stufe zeitlich durch mindestens drei Quecksilbertropfen an der Kapillare eingeschlossen werden muß, um sie noch einigermaßen genau auswerten zu können. Daran ändert auch eine wirksame Galvanometerdämpfung nichts. Vergrößert man also den zeitlichen Spannungsanstieg an der Zelle, so muß damit auch die Tropfzeit der Kapillaren vergrößert werden. Diese Tropfzeit wird aber mit zunehmender Negativität des Potentials immer kleiner, so daß man bei zu kleinen Anfangstropfzeiten gegen das Ende des Polarogrammes in den Fließbeginn der Kapillaren und damit in einen Unstetigkeitsbereich der polarographischen Kurve kommt. Man sieht also auch hier, daß der Meßmethodik gewisse Grenzen gezogen sind, die nicht ohne weiteres überschritten werden können. Es wäre nur möglich, das gesamte Polarogramm zeitlich in *ein* Tropfenleben zusammenzudrängen, doch ist dies mit der üblichen Anordnung nicht mehr durchführbar. Wohl aber können derartige Messungen mit einem geeigneten Kathodenstrahloszillographen durchgeführt werden. Die Walzenspannung muß dann durch einen entsprechenden Teil der Kippspannung ersetzt werden.

Die Anordnung nach Abb. 4 deriviert aber nicht nur die polarographische Kurve allein, sondern auch die dieselbe überlagernden Stromzacken. Will man diese beseitigen, so muß das Galvanometer in der üblichen Weise kapazitiv gedämpft werden. Um die dann zusätzlich auftretenden Kurvenveränderungen zu zeigen, sei auch diese Anordnung (Abb. 1) hier behandelt.

Aus der Knotenbedingung

$$i_1 = i_g + i_{Cg} \tag{11}$$

erhält man durch Einsetzen für

$$i_{Cg} = C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt \tag{12}$$

und

$$i_1 = C_1 \cdot dE_1/dt \tag{13}$$

in Gl. (11)

$$C_1 \cdot dE_1/dt = i_g + C_g \cdot di_g/dt. \tag{14}$$

Berücksichtigt man ferner, daß

$$E_1 = E - E_g \tag{15}$$

und der durch R fließende Strom i_R

$$i_R = i_d - i_1 \tag{16}$$

ist, so wird durch Einsetzen von (15) und (16) in (14)

$$i_g + C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt = C_1 \cdot d\,[R \cdot (i_d - i_1) - R_g \cdot i_g]/dt. \tag{17}$$

In dieser Gleichung kommt aber noch i_1 vor, welches man aus (11) und (12) erhalten kann nach

$$i_1 = i_g + C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt. \tag{18}$$

Setzt man nun (18) in (17) ein und zieht die entsprechenden Glieder zusammen, so erhält man schließlich

$$\begin{aligned} i_g = C_1\, R \cdot di_d/dt - di_g/dt \cdot (C_1\, R + C_1\, R_g + C_g\, R_g) - \\ - C_1\, R\, C_g\, R_g \cdot d^2\, i_g/dt^2. \end{aligned} \tag{19}$$

Wenn man wieder auf die Auflösung dieser Differentialgleichung verzichtet und nur die Bedeutung der einzelnen Glieder betrachtet, so läßt sich folgendes erkennen:

Das erste Glied von Gl. (19) gibt die gewünschte erste Ableitung von i_d nach der Zeit. Die beiden folgenden Glieder stellen, ähnlich (10), Verzerrungen dieser Kurve dar und sind der ersten und zweiten Ableitung des Galvanometerstromes nach der Zeit proportional. Macht man den Dämpfungskondensator $C_g = 0$, so fällt das letzte Glied mit der zweiten Ableitung und im Klammerausdruck des zweiten Gliedes $C_g \cdot R_g$ weg und man erhält Gl. (10).

Will man auf die Galvanometerdämpfung nicht verzichten, so läßt sich in (19) das dritte Glied nicht unterdrücken. Bezüglich des zweiten Gliedes gilt das schon früher Gesagte (siehe Derivierung ohne Dämpfung). Es ist also auch hier nicht möglich, die auftretenden Kurvenveränderungen zu beseitigen, man kann lediglich die Größen der einzelnen Schaltelemente so wählen, daß man bei gegebenen Bedingungen möglichst große Galvanometerströme bei möglichst kleiner Kurvenverzerrung erhält.

Daß bei der Kurvenderivierung das gemessene Maximum, abgesehen von den oben dargelegten berechenbaren Potentialverschiebungen, an der Stelle des Halbstufenpotentials liegt, geht aus einfachen mathematischen Überlegungen hervor[4]. Ebenso klar dürfte es sein, daß die Höhe des Maximums der Stufenhöhe proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich auf Grund der gegebenen Gleichungen berechnen; doch ist es meist einfacher, eine Eichkurve aufzunehmen. Dies ist durchaus kein so großer Nachteil, wie es im ersten Augenblick scheint, muß man doch auch für gewöhnliche polarographische Bestimmungen, namentlich bei organischen Substanzen, zuerst eine Eichkurve aufnehmen, da das in der Stufengleichung auftretende Reduktionsäquivalent (Anzahl der bei der Reduktion beteiligten Elektronen) meist nicht bekannt ist. Die exakte Bestimmung kann nur durch eine coulometrische Methode erfolgen und wird selten durchgeführt.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen mit derivierten Kurven und der hier angestellten Überlegungen kann nur festgestellt werden, daß diese Methode einer wesentlich breiteren Anwendung als bisher fähig ist.

Über die Struktur der künstlichen Harze.

3. Mitteilung: Zum Abbau von Dioxydibenzyläthern.

Von

G. Zigeuner und **H. Weichsel.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. April 1955.)

Resole und Resitole mit reaktiven Kernstellen werden durch 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxychlorid glatt zu den entsprechenden Methylenverbindungen abgebaut. Diese Methode stellt eine Möglichkeit zur Konstitutionsermittlung von Resolen und Resitolen polyreaktiver Phenole dar. An den Umsetzungsprodukten der Oxymethylverbindungen des 3,5-Dimethylphenols mit 2,4-Dimethylphenol sind Anomalien zu beobachten, welche eventuell auf sterischen Effekten beruhen könnten.

Nach *K. v. Auwers*[1] werden Phenolalkohole und Dioxydibenzyläther durch HBr in Oxybenzylbromide überführt. Ebenso verhalten sich, wie *A. Zinke*[2, 3] und *E. Ziegler*[4, 5] zeigen konnten, die bei Härtung von Bisoxymethylphenolen (p-tert.-Butylphenol-dialkohol, o-Kresol-dialkohol) entstehenden kettenförmigen Verbindungen, in welchen die Phenolkerne durch Ätherbrücken verknüpft sind. Aus dem Auftreten der Oxybenzylhalogenide konnten wertvolle Aussagen über die chemische Natur der genannten Härtungsprodukte gemacht werden.

---

[1] *K. v. Auwers*, Ann. Chem. **301**, 203 (1898). — *K. v. Auwers* und *H. Erklentz*, Ann. Chem. **302**, 107 (1898). — *K. v. Auwers* und *F. A. Traun*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3316 (1899).

[2] *A. Zinke, M. Tomio* und *K. Lercher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 151 (1942).

[3] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 (1944); Mh. Chem. **78**, 317 (1947).

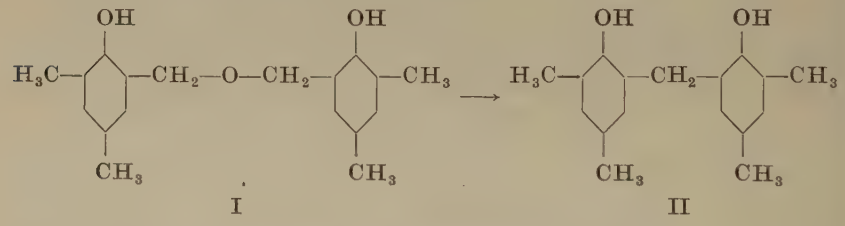
[4] *E. Ziegler* und *I. Hontschik*, Mh. Chem. **78**, 325 (1947).

[5] *E. Ziegler* und *R. Kohlhauser*, Mh. Chem. **79**, 92 (1947).

Anläßlich von Versuchen über Nachweismöglichkeiten von Phenolharzen sollte auch der Abbau von Resolen und Resitolen studiert werden, welche bei Umsetzung von mehrfach reaktiven Phenolen mit Formaldehyd entstehen. Da jedoch in diesen Verbindungen reaktive o- und p-Stellen vorhanden sein dürften und daher bei Einwirkung von HBr Sekundärreaktionen der gebildeten Pseudophenolhalogenide mit den freien Kernstellen zu erwarten waren[6, 7], wurde eine weitere Abbaumethode von CH_2—O-Bindungen in Phenol-Formaldehyd-Kondensaten entwickelt.

Hier reagieren sowohl CH_2OH-Gruppen als auch Dimethylenätherbrücken von Phenoplasten mit $POCl_3$ und 2,4-Xylenol in glatter Weise zu den entsprechenden Methylenverbindungen[8], ohne daß Sekundärreaktionen (vgl. oben) eintreten würden. Diese Methode stellt ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium der genannten Resole und Resitole dar.

Die zunächst durchgeführten Modellversuche zeigten folgendes Bild: Der 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzyläther I wird durch 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ glatt in das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan II überführt[9]. Ebenso reagiert der von *H. v. Euler, E. Adler* und *B. Bergström*[10] entdeckte cyclische Äther III unter Bildung der entsprechenden Methylenverbindung IV.



I II

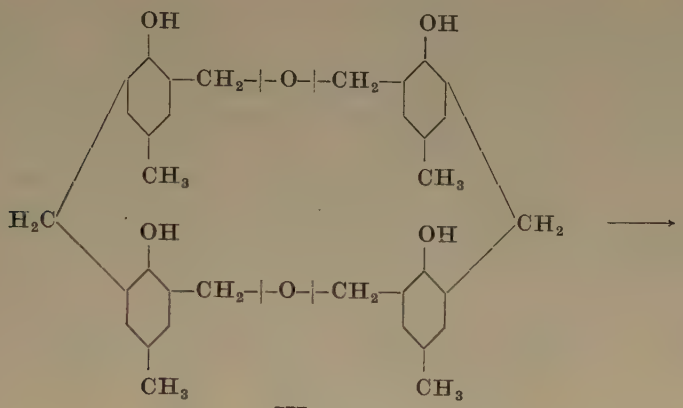
[6] So kann z. B. aus dem 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethylphenol das entsprechende Oxybenzylhalogenid nur bei Temperaturen von — 10° erhalten werden, während bei etwas höheren Temperaturen Verharzung eintritt. *S. R. Finn, G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 131 (1950).

[7] Auch wird sich die Aufarbeitung eines Gemisches von Oxybenzylhalogeniden nicht immer einfach gestalten, da diese sehr empfindlich sind. Es soll jedoch auch der HBr-Abbau von Resolen und Resitolen mehrfach reaktiver Phenole studiert werden.

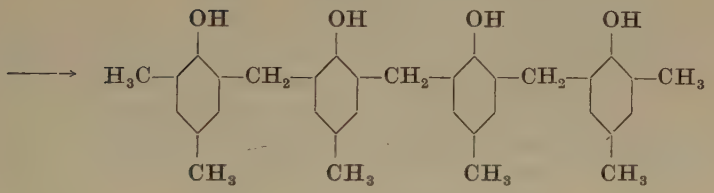
[8] Vgl. *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, Mh. Chem. **85**, 457 (1954).

[9] Wie *K. Hultzsch*, Kunststoffe **37**, 205 (1947), anläßlich seiner Untersuchungen über die Säurehärtung von Resolen beobachten konnte, wird der Äther I durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zum Diphenylmethan II abgebaut.

[10] *H. v. Euler, E. Adler* und *B. Bergström*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.) **14**, Ser. B, Nr. 30 (1941).

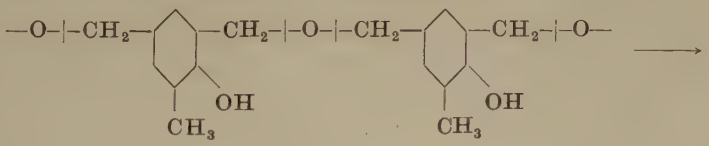


III

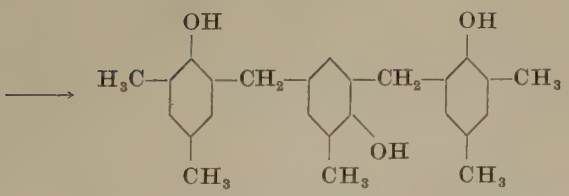


IV

Das bei Härtung des o-Kresoldialkohols entstehende Ätherkettenprodukt V[5] wird ebenso wie der o-Kresoldialkohol zum 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-methylphenol VI umgewandelt. Auch das Äther-



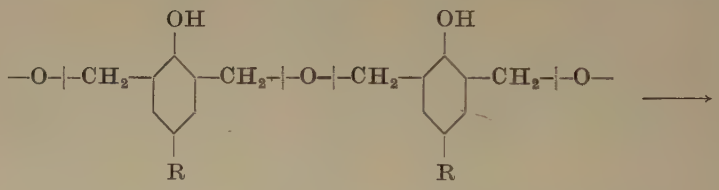
V



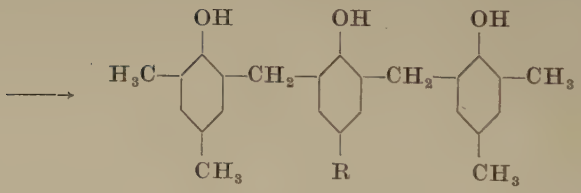
VI

kettenprodukt VII[3] erleidet die analoge Spaltung. Ein aus p-tert.-Butylphenol und Formaldehyd (Molverh. 1 : 2) nach technischen Vorschriften dargestelltes Resol ergab ebenso wie das aus demselben durch Härtung bei 140° gewonnene Resitol als Spaltprodukt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-

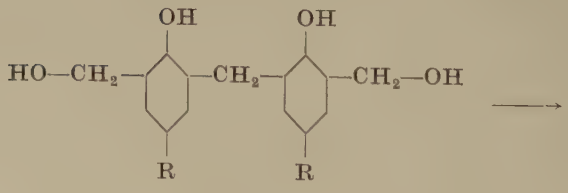
dimethylbenzyl)-4-tert.-Butylphenol VIII. Dieser Befund spricht für die Ätherstruktur VII des letztgenannten Phenoplastes, da sich bei Vorhandensein von Methylenbrücken neben Dimethylenätherbrücken auch das 2,2′-Dioxy-3,3′-bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-5,5′-di-tert.-butyldiphenylmethan X bilden müßte. Das Auftreten von X konnte jedoch bei den oben genannten Umsetzungen nicht nachgewiesen werden. X wurde aus dem 2,2′-Dioxy-3,3′-bisoxymethyl-5,5′-di-tert.-butylphenol IX durch Umsetzung mit 2,4-Xylenol und $POCl_3$ gewonnen.



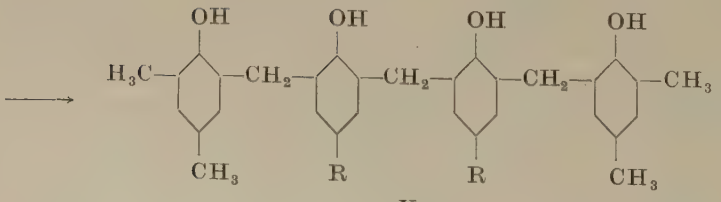
VII



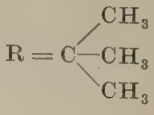
VIII



IX



X



Nach dem Studium der Modelle wurde versucht, die Struktur der bei Umsetzung von 3,5-Xylenol mit Formaldehyd entstehenden Resole und Resitole durch Spaltung mit 2,4-Xylenol und $POCl_3$ aufzuklären. Hier war es zunächst notwendig, die einzelnen Oxybenzylverbindungen XII, XIV, XVI, XVIII und XIX darzustellen, da deren Auftreten bei Reaktion der genannten Phenoplaste mit 2,4-Xylenol zu erwarten war. Das 2,2′-Dioxy-4,6,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan XII und das 2,4′-Dioxy-3,5,2′,6′-tetramethyl-diphenylmethan XIV wurde durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole XI und XIII mit 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ erhalten. Das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XVI und das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII entstehen auf analoge Weise aus dem Monoalkohol XV bzw. dem 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-phenol XVII. Das 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XIX bildet sich durch Umsetzung der Oxybenzylverbindungen XII, XIV, XVI und XVIII mit dem 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-alkohol bzw. dem 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid.

Die 2,6-Bis-oxymethylverbindung XVII wurde erstmals von *K. v. Auwers*[11] neben dem 4-Oxy-2,6-dimethylalkohol XIII erhalten, jedoch als 2,4-Bisoxymethyl-3,5-dimethylphenol angesehen. *S. R. Finn, G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*[6] und *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*[12] haben dann die Struktur XVII des Dialkohols bewiesen.

Zur Bestätigung dieser Ansicht haben wir das 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XX in das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol XXI übergeführt und die Verbindung XXI zum 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII dehalogeniert.

Weiters wurde das 4-Benzolazo-3,5-dimethyl-phenol XXII mit Formaldehyd zum 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazophenol XXIII umgesetzt; XXIII entsteht auch bei direkter Kupplung des Dialkohols XVII[13].

Der Benzolazo-dialkohol XXIII gibt beim Acetylieren das Diacetat XXIV. Die Konstitution von XXIV wurde durch Verseifung mit alkohol. Lauge zum 2,6-Bis-äthoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzol-azophenol XXV bewiesen[14]. XXV kann auch durch Behandlung des Dialkohols XXIII mit Äthanol und Salzsäure gewonnen werden.

---

[11] *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2534 (1908).

[12] *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*, J. Appl. Chem. **1**, 524 (1951).

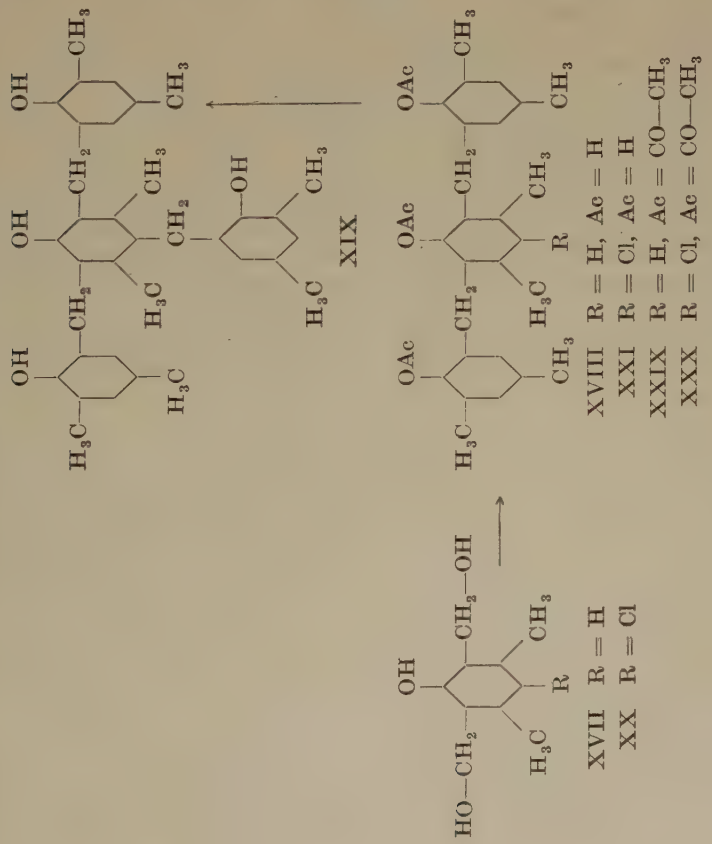
[13] Vgl. *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Über die Einwirkung von Benzoldiazonium-Verbindungen auf Phenolalkohole, Mh. Chem. **79**, 42, 358 (1947). — *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, ebenda 89.

[14] Bei Behandlung von acylierten Methylolgruppen von Benzolazo-oxybenzylestern mit alkohol. Lauge werden diese in Äthoxymethylgruppen überführt, während freie Methylole (am Beispiel von XXIII bewiesen) nicht verändert werden.

XI R1 = CH2OH, R2 = H
XIII R1 = H, R2 = CH2OH
XII R = H
XXXIV R = Cl
XIV R = H
XV R = CH2OH
XVI Ac = H
XXVIII Ac = CO—CH3

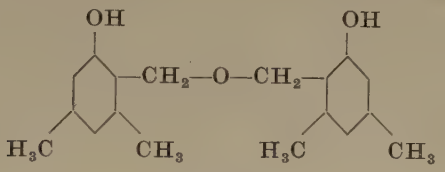
Resole und Resitole des 3,5-Dimethylphenols.

Das aus 3,5-Dimethylphenol mit der äquimol. Menge Formaldehyd entstehende Resol A wird ebenso wie das daraus gewonnene Resitol A_1 (Härtungstemperatur in allen Fällen 100°) durch 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ ausschließlich zum 2,2′-Dioxy-4,6,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan XII abgebaut. Das im Molverhältnis 1 : 2 dargestellte Resol B gibt bei gleicher Behandlung die Zweikernverbindung XII, das daraus gewonnene Resitol B_1 jedoch das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII. XVIII bildet sich auch bei Umsetzung des im Molverhältnis 1 : 3 gewonnenen Resols C bzw. Resitols C_1. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Umsetzung des 3,5-Dimethylphenols mit Formaldehyd und Alkali unter technischen Bedingungen (Resole A, B, C) ausschließlich die o-Stellen des Phenols reagieren und weiters in den Resitolen A_1, B_1, C_1 nur Verknüpfung der Methylolgruppen unter

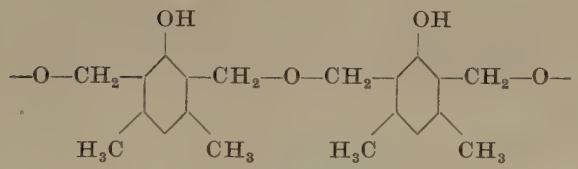


XXII
XXIII
XXIV Ac = CO—CH3
XXV Ac = C2H5
XXXI Ac = H, R = CH3
XXXII Ac = CO—CH3, R = CH3
XXXIII Ac = H, R = H
XVII

Dimethylenätherbildung erfolgt, während die p-Stellen nicht in die Reaktion eingreifen. Das Resol A dürfte neben dem o-Monoalkohol XI auch die Ätherstufe XXVI enthalten, während im Resitol A_1 zum Großteil die Ätherstufe XXVI vorliegen dürfte. Das Resol B ist analog A zusammengesetzt, enthält jedoch noch freien Formaldehyd, der bei Härtung in B_1 eingebaut wird.



XXVI



XXVII

In B_1 liegt demnach eine kettenförmige Verbindung vor, in welcher die Xylenolreste durch Dimethylätherbrücken (XXVII) verknüpft sind. Das Resol C ist wahrscheinlich aus dem Dialkohol XVII neben Ätherketten niedrigeren Kondensationsgrades (XXVII) zusammengesetzt; das Resitol C_1 wird als Mehrkernäther XXVII vorliegen, dessen Kettenlänge jedoch größer als diejenige von B_1 sein dürfte.

Sterische Effekte.

Am Verhalten der Verbindungen XVI und XVIII konnten Anomalien beobachtet werden, welche durch sterische Effekte im Sinne *Megsons*[15] verursacht sein könnten. So fällt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII aus wäßr. Alkohol in Nadeln mit einem Schmp. von 170° ($XVIII_c$) an, während aus Cyclohexan Blättchen mit einem solchen von 186° ($XVIII_t$) entstehen. Wird $XVIII_c$ über den Schmp. erhitzt und hierauf erstarren gelassen, so schmilzt die Probe bei neuerlichem Erhitzen bei 186° ($XVIII_t$). Beide Verbindungen ($XVIII_c$, $XVIII_t$) liefern dasselbe Acetat XXIX vom Schmp. 177°.

Das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVI wird aus verschiedenen Lösungsmitteln nur in einer Form XVI_c vom Schmp. 171° erhalten. Wird jedoch die Schmelze abgekühlt und nochmals erhitzt, so zeigt sich nun ein Schmp. von 188° (XVI_t). Bei Umkristallisation wird diese Verbindung XVI_t wieder in die niedrigschmelzende Form XVI_c überführt.

[15] *N. J. L. Megson*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 155 (1948).

Werden XVI_c als auch XVI_t mit siedendem Essigsäureanhydrid übergossen und erhitzt, so entsteht das Acetat XXVIII (Schmp. 180°), welches durch Verseifen in die Verbindung XVI_c überführbar ist.

Diese Beobachtungen könnten dahin ausgelegt werden, daß die Verbindungen XVI_c und $XVIII_c$ in Cis-Formen im Sinne *Megsons*[15] vorliegen, während XVI_t und $XVIII_t$ die entsprechenden Trans-Formen darstellen. Die Acetate XXVIII und XXIX würden sich von den Trans-Formen ableiten. Auch die Acetate XXX und XXXII könnten in Trans-Form vorliegen, während die Ausgangskörper XXI und XXXI die Cis-Form darstellen würden, da die Schmelzpunkte von XXX und XXXII höher als diejenigen der Ausgangsverbindungen XXI und XXXI liegen.

Die Verbindung XXXI hält außerordentlich zäh 1 Mol Wasser fest und könnte eventuell als Einschlußverbindung (Cis-Form) vorliegen. Hierfür würde sprechen, daß der Benzolazo-Körper XXXIII diese Eigentümlichkeit nicht aufweist[16].

Die hier gebrachten Annahmen sollen eine Diskussionsgrundlage zu weiteren Arbeiten in der von *Megson*[15] angeregten Forschungsrichtung bilden. Sichere Aussagen können jedoch erst nach Durchführung weiterer Experimente gemacht werden, an welchen derzeit am hiesigen Institut gearbeitet wird.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz.*

1. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ auf Oxybenzylalkohole und Dimethylenäther.

a) 0,5 g 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzyläther I wurden mit 1,5 g 2,4-Dimethylphenol und 2,5 g $POCl_3$ 2 Stdn. auf 50° erwärmt, hierauf vorsichtig in 200 ccm Wasser eingetragen, wasserdampfdestilliert, wobei das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan II zurückblieb. Schmp. 148°. Ausbeute 88%.

Ebenso reagiert der 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol.

b) 1,0 g cyclischer Äther III mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ wie oben. Das 2,2′-Dioxy-3,3′-bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-5,5′-dimethyl-diphenylmethan IV wird aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 204° erhalten. Ausbeute 79%.

$C_{35}H_{36}O_4$. Ber. C 79,81, H 7,31, Molgew. 496,6.
Gef. C 79,84, H 7,61, Molgew. 488.

Analog reagiert das 2,2′-Dioxy-3,3′-dioxymethyl-5,5′-dimethyl-diphenylmethan.

c) 1,0 g Ätherkettenprodukt V mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ 1 Std. bei 10° und 2 Stdn. bei 20° behandelt. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute an 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-6-methyl-phenol VI: 77%. Schmp. 158°. In der gleichen Weise reagiert das 2,4-Bisoxymethyl-6-methyl-phenol.

[16] Näheres über diesen Fragenkomplex vgl. *H. Weichsel*, Dissertation Graz (1955).

d) 1,0 g Ätherkettenprodukt VII, 2,0 g 2,4-Dimethylphenol, 5,0 g $POCl_3$ 2 Stdn. 50°. Aufarbeitung wie oben. Aus Cyclohexan fällt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-4-tert.-butyl-phenol VIII in Spießen vom Schmp. 182° an. Ausbeute 93%.

$C_{28}H_{34}O_3$. Ber. C 80,34, H 8,19. Gef. C 80,52, H 7,89.

Ebenso verhalten sich der p-tert. Butylphenoldialkohol, das aus 1 Mol p-tert. Butylphenol und 2 Mol Formaldehyd erhaltene Resol, sowie das aus diesem dargestellte Resitol.

e) 1,0 g 2,2′-Dioxy-3,3′-dioxymethyl-5,5′-di-tert.-butyl-diphenyl-methan IX, 5,0 g 2,4-Dimethylphenol, 5,0 g $POCl_3$. Aus Benzin fallen Lanzetten des 2,2′-Dioxy-3,3′-bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-5,5′-di-tert.-butyl-diphenylmethans X vom Schmp. 186° an. Ausbeute 70%.

$C_{39}H_{48}O_4$. Ber. C 80,65, H 8,33, Molgew. 580.
Gef. C 80,95, H 8,27, Molgew. 565,5.

2. 2,2′-Dioxy-4,6,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan XII.

a) 0,6 g 2-Oxy-4,6-dimethyl-benzylalkohol XI, 2,5 g 2,4-Dimethylphenol, 2,5 g $POCl_3$ 1 Std. bei 50°. Aus Cyclohexan wurde Verbindung XII in Nadeln vom Schmp. 147° erhalten. Ausbeute 60%.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,65, H 7,86. Gef. C 79,70, H 7,89.

b) 0,5 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol, 2,5 g 3,5-Dimethylphenol, 2,5 g $POCl_3$. Ausbeute an Verbindung XII: 65%.

c) 1,0 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol und 5,0 g 4-Chlor-3,5-dimethylphenol mit 5,0 g $POCl_3$ 1 Std. auf 50° erwärmt. Das 2,2′-Dioxy-3,5,4′,6′-tetramethyl-5′-chlor-diphenylmethan XXXIV fiel in Nadeln vom Schmp. 169° in 71%iger Ausbeute an.

$C_{17}H_{19}O_2Cl$. Ber. C 70,21, H 6,59. Gef. C 70,31, H 6,52.

0,5 g XXXIV in 15 ccm 25%iger NaOH gelöst, mit 0,4 g *Raney*-Ni : Al (50 : 50) 8 Stdn. auf 120 bis 150° im Autoklaven erhitzt. Nach Neutralisation mit HCl und Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser fiel die Verbindung XII vom Schmp. 147° in 40%iger Ausbeute an[17].

3. 2,4′-Dioxy-3,5,2′,6′-tetramethyl-diphenylmethan XIV.

1,0 g 4-Oxy-2,6-dimethyl-benzylalkohol XIII mit 5,0 g $POCl_3$ und 5,0 g 2,4-Dimethylphenol. 65% Ausbeute. Nadeln aus Alkohol-Wasser. Schmp. 142°.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,65, H 7,86, Molgew. 256,3.
Gef. C 79,70, H 8,03, Molgew. 262.

4. 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVI.

1,3 g Zweikern XIV wurden mit 4 ccm 10%iger NaOH und 0,8 ccm 40%igem Formalin 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Hierauf wurde mit CO_2 neutralisiert, wobei der Monoalkohol XV anfiel. 1,0 g XV mit

[17] *S. R. Finn* und *J. W. G. Musty*, J. Appl. Chem. **2**, 88 (1952), haben erstmals die Dehalogenierung von Halogenphenolalkoholen usw. mit *Raney*-Nickel bei gewöhnlichem Druck beschrieben.

5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ 1 Std. bei 50°. Aus Alkohol-Wasser fällt die Verbindung XVI_c in Nadeln vom Schmp. 171° an. Ausbeute 72%.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,75, Molgew. 390,5.
Gef. C 80,09, H 7,61, Molgew. 397.

Erhitzt man XVI_c auf 171° und läßt die Schmelze wieder erstarren, so schmilzt dieses Kristallisat bei 188° (XVI_t). Beim Umkristallisieren von XVI_t aus Alkohol-Wasser, Cyclohexan, Benzol-Petroläther fällt die Verbindung XVI_c vom Schmp. 171° an.

5. Acetylierung von XVI.

a) 0,5 g XVI_c mit 5,0 ccm kaltem Essigsäureanhydrid (1 Spatelspitze wasserfreies Natriumacetat) übergossen und 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt fiel als glasartig amorphe Masse an.

b) 0,5 g XVI_c mit 5,0 ccm siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1 Std. erhitzt. Das Triacetat XXVIII kristallisiert aus Benzol-Petroläther in Blättchen. Schmp. 180°.

c) 0,5 g XVI_t wurden mit 5 ccm siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie oben behandelt. Es fällt das Triacetat XXVIII vom Schmp. 180° an.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,74, H 6,93.

Die unter a, b, c erhaltenen Acetate werden durch alkohol. Lauge zu XVI_c verseift.

6. 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII.

1,0 g 2,6-Bis-oxymethyl-3,5-dimethyl-phenol XVII wurden mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ 2 Stdn. bei 50° behandelt und wie oben aufgearbeitet. Aus Alkohol-Wasser fällt $XVIII_c$ in Nadeln vom Schmp. 170° an.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,75, Molgew. 390,5.
Gef. C 80,14, H 7,82, Molgew. 396.

Beim Erhitzen von XVIII und anschließender Abkühlung erstarrt die Probe kristallin und schmilzt bei neuerlichem Erhitzen bei 186° ($XVIII_t$) Beim Umkristallisieren von $XVIII_c$ aus Cyclohexan oder Methylcyclohexan fällt $XVIII_t$ in Blättchen vom Schmp. 186° an.

$C_{26}H_{30}O_3$. Gef. C 80,23, H 7,92, Molgew. 371.

Beim Umkristallisieren von $XVIII_t$ aus Alkohol-Wasser resultiert wieder $XVIII_c$.

7. Trisacetat XXIX.

a) 0,8 g $XVIII_c$ wurden mit 8,0 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. 97% Ausbeute an XXIX; Balken aus Eisessig-Wasser vom Schmp. 177°.

b) 1,0 g $XVIII_t$ analog behandelt, ergibt Acetat XXIX vom Schmp. 177° in 98%iger Ausbeute.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03, Molgew. 516.
Gef. C 74,32, H 7,19, Molgew. 520.

Beim Verseifen der nach a und b erhaltenen Acetate mit alkohol. Lauge entsteht je nach Wahl des Lösungsmittels beim Umkristallisieren $XVIII_c$ und $XVIII_t$.

8. 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XXI.

a) 1,0 g 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol XX mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ wie oben. Die Verbindung XXI kristallisiert aus Benzol-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 193°.

$C_{26}H_{29}O_3Cl$. Ber. C 73,84, H 6,88. Gef. C 73,80, H 7,07.

0,5 g XXI wurden in 15 ccm 25%iger NaOH und 0,2 g *Raney*-Ni : Al (50 : 50) 4 Stdn. im Autoklaven bei 120° erhitzt. Hierauf nochmals mit 2 ccm Lauge und 0,2 g Legierung versetzt und wieder 4 Stdn. auf 120 bis 150° erhitzt. Die Dreikernverbindung XVIII fiel aus Alkohol-Wasser in Nadeln vom Schmp. 170° an.

b) 0,5 g Verbindung XXI mit 5,0 ccm Essigsäureanhydrid wie oben behandelt, das Acetat XXX kristallisiert aus 90%iger Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 195°.

$C_{32}H_{35}O_6Cl$. Ber. C 69,74, H 6,40. Gef. C 69,76, H 6,53.

9. 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XIX[18].

a) 4,0 g Zweikernverbindung XIV und 4,75 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol wurden in 30 ccm Benzol gelöst, mit trockenem HCl gesättigt, 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fiel Verbindung XIX in feinen Kristallen an. Aus Xylol Rhomben, Schmp. 209°. Ebenso entsteht XIX beim Verschmelzen des Diphenylmethans XIV mit dem 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid.

b) Werden die Verbindungen XII, XVI, XVIII mit der berechneten Menge 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid auf dem Wasserbad verschmolzen, so entsteht in jedem Falle die Vierkernverbindung XIX.

c) Bei Acetylierung der Vierkernverbindung XIX fiel ein glasig amorphes Acetat an, welches durch alkohol. Lauge wieder in den Ausgangskörper XIX rückführbar ist.

10. 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXIII.

a) 3,0 g 4-Benzolazo-3,5-dimethyl-phenol XXII wurden mit 15 ccm 5%iger NaOH und 3 ccm 40%igem Formalin 8 Stdn. bei 50° stehengelassen; nach Ansäuern mit Essigsäure wurde aus Benzol, Xylol oder Alkohol-Wasser die Verbindung XXIII in roten Lanzetten vom Schmp. 154° erhalten. Ausbeute 65%.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 67,12, H 6,34. Gef. C 67,41, H 6,49.

b) 2,0 g Dialkohol XVII wurden in 60 ccm 5%iger NaOH mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die Verbindung XXIII fällt in 88%iger Ausbeute mit Schmp. 154° an.

Gef. C 67,38, H 6,28.

c) Bei Acetylierung des nach Punkt a, b erhaltenen Azokörpers XXIII mit Essigsäureanhydrid fällt das Diacetat XXIV an. Aus Methanol-Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 86°.

$C_{20}H_{22}O_5N_2$. Ber. C 64,85, H 5,99, Molgew. 370,4.
Acetat aus a. Gef. C 64,62, H 5,94, Molgew. 383.
Acetat aus b. Gef. C 64,80, H 6,15.

[18] Vgl. *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, 2. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. **86**, 154 (1955).

11. 2,6-Bis-äthoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXV.

a) 0,2 g Acetat XXIV wurden mit 20 ccm absol. Alkohol und 0,5 g KOH 30 Min. am Wasserbad erhitzt, anschließend angesäuert, wobei XXV nach längerer Zeit in roten Stäbchen auskristallisierte. Aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 88°.

$C_{20}H_{20}O_3N_2$. Ber. C 70,15, H 7,65, Molgew. 342,4.
Gef. C 70,36, H 7,64, Molgew. 332.

b) 1,0 g Benzolazo-Dialkohol XXIII wurde in 25 ccm konz. HCl gelöst, 14 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen und anschließend mit Alkohol das 2,6-Bis-chlormethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol ausgefällt. Nach Trocknen wurde in 25 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Aus Methanol-Wasser Stäbchen der Verbindung XXV vom Schmp. 88°.

c) Bei Behandlung des Benzolazo-Dialkohols XXIII mit alkohol. KOH wird dieser nicht verändert.

12. 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXXI.

a) Je 2,0 g Benzolazo-Dialkohol XXIII (nach 10 a und 10 b dargestellt) wurden mit 10,0 g 2,4-Dimethylphenol und 10,0 g $POCl_3$ wie oben kondensiert. In beiden Fällen wurde die Verbindung XXXI aus Alkohol-Wasser und anschließend aus Cyclohexan in Balken vom Schmp. 160° erhalten.

$C_{32}H_{34}O_3N_2 + H_2O$. Ber. C 74,97, H 7,08. Gef. C 75,01, H 6,94.

Nach Trocknen im Hochvak. (80°, P_2O_5) verliert die Verbindung XXXI das Mol Wasser. Schmp. 160°.

$C_{32}H_{34}O_3N_2$. Ber. C 77,70, H 6,93. Gef. C 77,96, H 7,08.

b) *Acetylierung zum Triacetat XXXII.* Je 0,7 g der oben erhaltenen Verbindung XXXI wurden wie oben acetyliert; aus Methanol-Wasser fällt die Verbindung XXXII in Balken vom Schmp. 176° an.

$C_{38}H_{40}O_6N_2$. Ber. C 73,53, H 6,49, Molgew. 620,7.
Gef. C 73,81, 73,69, H 6,35, 6,56, Molgew. 617.

Mit alkohol. Lauge wird das Acetat XXXII in die Verbindung XXXI überführt.

13. Umsetzung von 3,5-Dimethylphenol mit Formaldehyd.

a) *Resol A, B, C.* 15 g 3,5-Dimethylphenol wurden mit der jeweils berechneten Menge Formaldehyd (1fach, 2fach und 3fach molar) und 0,25 g NaOH 1 Std. bei 40° kondensiert. Mit Essigsäure neutralisiert, dekantiert und im Vak. (11 mm Hg) bei 30° entwässert; anschließend im Vak. auf 110 bis 120° erhitzt, bis eine Probe des Harzes bei Zimmertemp. erstarrte. Das Resol B enthält freien Formaldehyd.

b) *Resitole A_1, B_1, C_1.* Hier wurden die Resole bei 100° 1 Std. gehärtet.

c) Mit 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ ergaben Resol A und B sowie Resitol A_1 die Zweikernverbindung XII vom Schmp. 147°, das Resol C und die Resitole B_1, C_1 die o,o'-Dreikernverbindung XVIII vom Schmp. 170°.

Über den Mechanismus der Bildung des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians.

VII. Mitteilung über α-Oxomercäptane.

Von
R. Haberl und **F. Grass.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juni 1955.)

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian wurde unter Ringöffnung und Bildung von monomerem Acetonylmercaptan mittels D_2O deuteriert. In der wieder cyclisierten Verbindung ist der Wasserstoff der OH-Gruppen durch Deuterium ersetzt. Daraus ergibt sich, daß die Bildung des Ringsystems über eine polarisierte CO-Gruppe des monomeren Acetonylmercaptans vor sich geht. Das UR-Spektrum der deuterierten Verbindung zeigt eine Verschiebung der OD-Bande nach längeren Wellen. Wir sehen dies als weiteren Beweis[1] für die Existenz von H- bzw. D-Brücken zwischen O und S an.

Nachdem in einer früheren Arbeit[1] die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (I) aufgeklärt worden war, schien es uns interessant, den Mechanismus der Bildung dieses Ringsystems zu untersuchen.

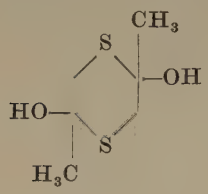
Nach beiden Darstellungsmethoden, sowohl nach *Hromatka* und *Engel*[2] durch Umsetzung von Chloraceton mit Natriumhydrogensulfid in wäßr. Lösung als auch nach *Groth*[3] durch Zersetzung von Thiocarbacetonylmercapto-glycolsäure, kann man annehmen, daß als primäres Reaktionsprodukt Acetonylmercaptan entsteht, das dann in einer Sekundärreaktion zum cyclischen I dimerisiert wird. Für diese Annahme

[1] *R. Haberl, F. Grass, O. Hromatka, K. Brauner* und *A. Preisinger,* Mh. Chem. **86**, 551 (1955).

[2] *O. Hromatka* und *E. Engel,* Mh. Chem. **78**, 29 (1947).

[3] *B. Groth,* Inauguraldissertation, Kgl. Techn. Hochschule, Stockholm (1926).

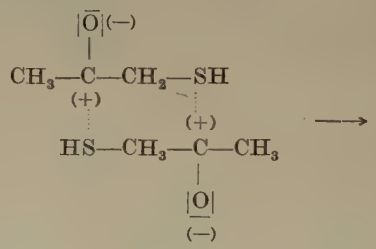
spricht, daß I unter Rückbildung von Acetonylmercaptan destillierbar ist[1], welches sich in der Vorlage wieder zu I dimerisiert, und weiters, daß in polaren Lösungsmitteln, wie Pyridin[1], der Ring teilweise geöffnet wird.

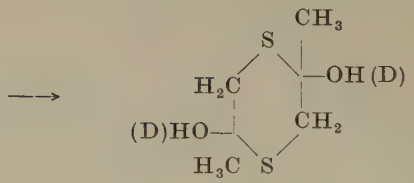


I

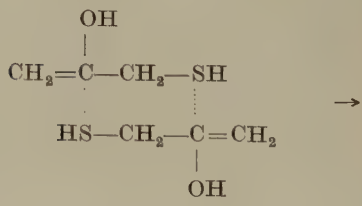
Es war daher zu untersuchen, auf welchem Wege I aus Acetonylmercaptan gebildet wird. Dafür gibt es theoretisch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, je nachdem in welcher „aktivierten" Form Acetonylmercaptan vorliegt:

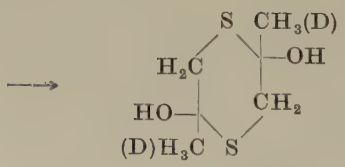
1. $2\,CH_3COCH_2SH(D) \rightarrow$



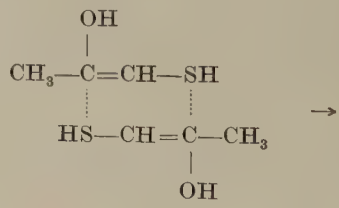


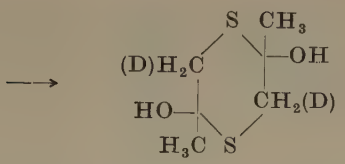
2. $2\,CH_3COCH_2SH(D) \rightarrow$



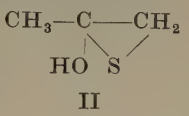


3. $2\,CH_3COCH_2SH(D) \rightarrow$





Eine weitere mögliche Form des Acetonylmercaptans mit einem Äthylensulfidring (II), wie sie *Groth*[3] in Erwägung gezogen hatte, halten wir nicht für wahrscheinlich, um so mehr, als andere monomere α-Oxomercaptane, wie z. B. 1-Mercaptobutanon-(2) im UV nicht die charakteristische Absorptionsbande eines Äthylensulfidringes zeigen, wie sie im Propylensulfid auftritt.



II

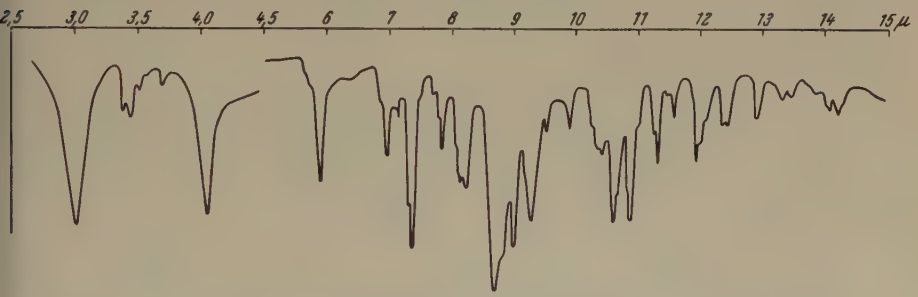


Abb. 1. Deuteriertes 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian in KBr.

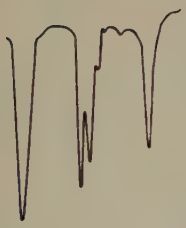


Abb. 2. Deuteriertes 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian in CCl_4.

Durch Dimerisierung eines in der SH-Gruppe deuterierten Acetonylmercaptans erwarteten wir eine Zuordnung zu einem der möglichen Bildungsmechanismen, da je nach Reaktionsweg verschiedene H durch D ersetzt werden sollten. Mechanismus 1 müßte zur Bildung einer OD-Gruppe führen, Mechanismus 2 durch das Keto-Enol-Gleichgewicht im Acetonylmercaptan zu CD, CD_2 und CD_3, und Mechanismus 3 wieder auf Grund von Keto-Enol-Gleichgewichten zu CD und CD_2. Die UR-Spektroskopie sollte dann klären, ob die Deuterierung am O oder C eingetreten war.

Die Deuterierung läßt sich verhältnismäßig einfach erreichen, da beide isomeren Formen der Verbindung I aus wäßr. Lösung unter Ringöffnung und Bildung von Acetonylmercaptan abdestilliert werden können und in der Vorlage die hochschmelzende Verbindung I mit dem Schmp. 136 bis 138° zurückbilden. Daher konnte die Deuterierung auf die Weise durch-

geführt werden, daß I aus 89,75%igem D_2O abdestilliert wurde, wobei zumindest ein Teil des Austausches nach Art SH → SD vor sich geht.

Von der deuterierten Verbindung I, die wie die nicht deuterierte einen Schmp. 136 bis 138° hatte, wurde das UR-Spektrum in KBr (Abb. 1) aufgenommen. Es zeigt eine starke Bande bei 4,04 μ, die wir einer durch D-Brücken assoziierten OD-Bande zuordnen. In CCl_4 (Abb. 2) ist diese Bande nach 3,93 μ verschoben. Die im Spektrum des Feststoffes gleichzeitig vorhandene OH-Bande bei 3,00 μ wird damit erklärt, daß aus rein kinetischen Gründen der Austausch H → D nicht vollkommen sein kann, da bei der Deuterierung nur 89,75%iges D_2O eingesetzt wurde, und daher im Ring die Gruppierungen 2 OD, OD und OH, und 2 OH vorliegen. Daraus erklären sich auch die zahlreichen neuen Banden im Gerüstteil des Spektrums, die auf eine Veränderung der Symmetrie des Moleküls zurückgeführt werden. Im Spektrum befinden sich jedoch keine neuen Banden, die C—D-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Das Vorhandensein der starken OD-Bande und das Fehlen von Banden der C—D-Valenzschwingung im Spektrum der deuterierten Verbindung deutet darauf hin, daß die Bildung des Ringsystems nach Mechanismus 1 vor sich geht. Weiters wird das Vorhandensein einer Keto-Enol-Tautomerie im Acetonylmercaptan ausgeschlossen.

Die Verschiebung der OD-Bande der deuterierten Verbindung in Gebiete größerer Wellenlänge scheint uns eine neue Stütze unserer letzten Arbeit[1] zu sein, in der wir zeigen konnten, daß im 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian H-Brücken zwischen OH und S verschiedener Moleküle existieren.

Experimenteller Teil.

Gehaltsbestimmung des D_2O: Der Gehalt an D_2O des uns zur Verfügung stehenden schweren Wassers wurde nach *E. W. Washburn, E. R. Smith* und *M. Frandsen*[4] bestimmt und betrug 89,75% D_2O.

Deuterierung von 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian.

Apparatur: 50-ml-Zweihalsrundkolben, bei dem am weiteren Kolbenhals ein Tropfenfänger mit 20 cm langem absteigendem Kühlrohr angesetzt war. Als Auffanggefäß diente eine eisgekühlte 10-ml-Absaugeprouvette, in deren Hals das Kühlrohr mit Hilfe eines Gummistopfens luftdicht eingeführt war. Der Absaugansatz der Eprouvette wurde mit einem $CaCl_2$-Rohr versehen.

Durch den zweiten Hals des Kolbens, der durch einen Schliffstopfen verschließbar war, wurden zuerst 0,5 g I und dann 5 ml 89,75%iges D_2O eingefüllt und langsam erwärmt. Bei ungefähr 80° löste sich I vollkommen im D_2O, und bei etwas höherer Temp. destillierte zuerst eine farblose Flüssig-

[4] *E. W. Washburn, E. R. Smith* und *M. Frandsen*, Bur. Stand. J. Res. **11**, 458 (1933).

keit ab, die in der Vorlage zu farblosen Kristallen erstarrte. Die Destillation wurde abgebrochen, nachdem ungefähr 3 ml D_2O abdestilliert worden waren. Die Kristalle wurden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt, mit 1 ml obigem D_2O gewaschen und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Rohausbeute: 0,4 g. Es wurde 2mal aus wenig absol. Benzol umkristallisiert. Schmp. 136 bis 138°.

UR-Spektren: Die UR-Spektren wurden analog der vorhergegangenen Arbeit[1] aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* danken wir für die Unterstützung der Arbeit, insbesondere für die Überlassung des schweren Wassers.

Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka*, in dessen Abteilung die Arbeit durchgeführt wurde, danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe.

I. Quantitative Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Phosphatfraktionen unter bestimmten Stoffwechselbedingungen[1].

Von

O. Hoffmann-Ostenhof, A. Klima †, J. Kenedy[1a] und K. Keck[2].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Mai 1955.)

Zur Prüfung der von uns seinerzeit entwickelten Arbeitshypothese, daß das polymere Metaphosphat in der Hefe die Funktion eines Phosphatspeichers, eines sogenannten Phosphagens, spielt, wurden die Veränderungen der Konzentrationen von Metaphosphat und einigen anderen phosphathaltigen Fraktionen der Hefe während der Phosphataufnahme in einer Phosphat enthaltenden Glucoselösung („Anreicherung") und während der Phosphatverarmung in einer Lösung von Ammoniumsulfat quantitativ verfolgt. Weiters wurde die Menge Glucose bestimmt, welche unter den Bedingungen der anaeroben „Anreicherung" vergoren wird. Es wurde errechnet, daß von der theoretisch zu erwartenden Menge Phosphats, das bei der Gärung aus der Orthophosphatform in Bindung überführt wird, nur ein ganz geringer Anteil (wenig mehr als 1%) als Metaphosphat auftritt. Damit muß die Vorstellung, daß das polymere Metaphosphat eine wesentliche Funktion als Phosphatspeicher der Hefe einnimmt, als widerlegt betrachtet werden.

[1] Der Inhalt dieser und der folgenden Mitteilung wurde in gekürzter Form von einem von uns *(O. H.-O.)* am VIII. Allsowjetischen Kongreß für Physiologie, Biochemie und Pharmakologie in Kiew (Mai 1955) vorgetragen.

[1a] Derzeitige Adresse: Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de l'Université, Paris, Frankreich.

[2] Derzeitige Adresse: Institute of Zoology, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, U. S. A.

Einleitung.

Bäckerhefe *(Saccharomyces cerevisiae)* enthält je nach den Kulturbedingungen verschieden große Mengen Metaphosphat, deren Bildung nur dann erfolgt, wenn gleichzeitig energieliefernde Vorgänge ablaufen[3]. Daß für die Entstehung von Metaphosphat Energie erforderlich ist, ist leicht verständlich, denn die —P—O—P-Bindungen im Metaphosphat entsprechen dem Typus der „energiereichen" Bindung[4].

Vor einiger Zeit haben wir[5] die Arbeitshypothese entwickelt, daß das polymere Metaphosphat in der Hefe die Funktion eines Speichers für die beim aeroben oder anaeroben Kohlehydratabbau anfallenden „energiereichen" Phosphatbindungen innehat und somit den sogenannten Phosphagenen der Tiere (Kreatinphosphat bzw. Argininphosphat) entspricht. Wir postulierten damals die Existenz eines enzymatisch katalysierten Gleichgewichts zwischen Adenosintriphosphat (ATP) und Metaphosphat. Einige Zeit später gelang es uns auch, in der Hefe ein Enzym nachzuweisen, welches die Übertragung von Phosphatresten von Metaphosphat auf Adenosindiphosphat (ADP) katalysiert[6]. Fast gleichzeitig berichteten *Kornberg* und *Kornberg*[7] über ein Enzym aus Hefe, das die umgekehrte Reaktion, die Phosphatübertragung von ATP auf Polyphosphat bewirkt und höchstwahrscheinlich mit unserem Ferment, das wir als Metaphosphat → ADP-transphosphatase bezeichneten[8], identisch ist.

Mit der Entdeckung dieses Fermentes ist nunmehr die Möglichkeit, daß Metaphosphat als das Phosphagen der Hefe fungieren kann, außer Frage gestellt. Um festzustellen, ob einer derartigen Speicherfunktion tatsächlich eine größere Bedeutung im Stoffwechsel der Hefe zukommt und ob das polymere Metaphosphat der einzige Energie- bzw. Phosphatspeicher der Hefe ist, unternahmen wir quantitative Versuche über die Veränderungen der Metaphosphatfraktion und anderer phosphathaltiger Fraktionen im Verlauf von Atmung und Gärung in Anwesenheit und in Abwesenheit von Orthophosphat im Versuchsmedium.

Methodik.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde durchwegs Oberhefe der Ottakringer Brauerei, Wien XVI., benützt, für deren Überlassung wir

[3] *G. Schmidt, L. Hecht* und *S. J. Thannhauser*, J. Biol. Chem. **166**, 775 (1946). — *J. M. Wiame*, ibid. **178**, 919 (1949).

[4] Vgl. z. B. *N. O. Kaplan* in "The Enzymes", herausgegeben von *J. B. Summer* und *K. Myrbäck*, Bd. II/1, S. 55. New York. 1951.

[5] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *W. Weigert*, Naturwiss. **39**, 303 (1952).

[6] *O. Hoffmann-Ostenhof, J. Kenedy, K. Keck, O. Gabriel* und *H. W. Schönfellinger*, Biochim. Biophys. Acta **14**, 285 (1954).

[7] *S. R. Kornberg* und *A. Kornberg*, Federation Proc. **13**, 244 (1954).

[8] Zur Nomenklatur vgl. *O. Hoffmann-Ostenhof*, Adv. Enzymology **14**, 219 (1953).

der genannten Firma zu großem Dank verpflichtet sind. Die Hefe wurde in abgepreßtem Zustande bezogen und unmittelbar nach Erhalt verarbeitet.

Herstellung „verarmter" Hefe: 120 g Hefe werden in 4 l Leitungswasser suspendiert und durch die Suspension eine Nacht lang Luft durchgesaugt. Die Hefe wird dann durch Zentrifugieren und nachfolgendem Trockensaugen weitgehend von Wasser befreit. Derartig „verarmte" Hefe erweist sich, wenn man die Zellen mit Toluidinblau anfärbt, als frei von metachromatischem Material, also von Metaphosphat.

Herstellung „angereicherter" Hefe: 50 g „verarmte" Hefe werden 2 Stdn. lang bei 30° in einer Lösung von 50 g Glucose und 4,5 g KH_2PO_4 in 500 ml Leitungswasser durch Durchsaugen belüftet. Die Hefe wird dann abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich trockengesaugt.

Untersuchung des Phosphatstoffwechsels während der aeroben „Anreicherung": 50 g „verarmte" Hefe werden in einer auf 30° gehaltenen Lösung von 50 g Glucose und 4,5 g KH_2PO_4 in 400 ml Wasser rasch suspendiert und auf 500 ml aufgefüllt. Die Suspension wird in einen 750-ml-Belüftungskolben gebracht und dieser in einen Wasserthermostaten mit 30° gestellt. Dann wird ein gleichmäßiger Luftstrom (2 l/Min.) durchgesaugt. Nach 15, 30, 60 und 120 Min. werden je 10 ml der vorher gut durchmischten Suspension, das entspricht 1 g Hefe (Frischgewicht), herauspipettiert, sofort abzentrifugiert, 2mal mit Wasser gewaschen und dann auf die einzelnen Phosphatfraktionen — wie unten beschrieben — aufgearbeitet. Als Blindprobe für den Wert bei der Zeit 0 dienen 10 ml einer Suspension von 10 g „verarmter" Hefe in 100 ml Leitungswasser.

Untersuchung des Phosphatstoffwechsels während der anaeroben „Anreicherung": Es wird weitgehend analog wie bei der aeroben „Anreicherung" gearbeitet, jedoch werden die Suspensionen und Lösungen mit destilliertem Wasser bereitet, welches vorher durch längeres Kochen vom Luftsauerstoff befreit wurde. Während des Versuches wird nicht Luft, sondern vorgereinigter (sauerstofffreier) Stickstoff in gleichmäßigem Strom durchgeleitet. Die Proben werden nach 30, 60, 180 und 360 Min. entnommen.

Untersuchung des Phosphatstoffwechsels während der „Verarmung" im stickstoffhaltigen Nährmedium: 20 g „angereicherte" Hefe werden in einer Lösung von 10 g Ammoniumsulfat in 150 ml Wasser suspendiert und die Mischung mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Suspension wird wiederum in einen 750 ml Belüftungskolben gebracht und in einen Wasserthermostaten von 30° gestellt. Dann wird die Luftmenge von 2 l/Min. durchgesaugt. Nach 1, 2 und 4 Stdn. Versuchsdauer werden je etwa 20 ml der Suspension entnommen, abzentrifugiert, 2mal mit Wasser gewaschen und dann auf einer kleinen Nutsche trockengesaugt. Von dieser Präparation werden genau 1 g ausgewogen und weiter verarbeitet. Die Probeentnahme muß hier auf diese Weise erfolgen, da unter den Versuchsbedingungen eine wesentliche Vermehrung der Hefe und damit eine Gewichtsveränderung erfolgt, weshalb die Entnahme von aliquoten Volumina zu störenden Ungenauigkeiten führen würde. Als Blindprobe für den Wert bei der Zeit 0 dienen 10 ml einer Suspension von 10 g „angereicherter" Hefe in 100 ml Leitungswasser.

Trennung und Aufarbeitung der einzelnen Phosphatfraktionen. Für die im folgenden beschriebenen Serienbestimmungen erwies es sich als vorteilhaft, sämtliche Operationen in etwa 12 ml fassenden Zentrifugengläsern, deren Hals mit einem Schliff versehen ist, vorzunehmen.

Zur Gewinnung der sogenannten löslichen Fraktion nach *Wiame*[9], die wir als „leichtlösliche Fraktion" bezeichnen wollen, werden die Hefeproben, die in allen Fällen 1 g frisch abgesaugter Hefe entsprechen, 1 Std. lang unter Eiskühlung mit 4 ml 10%iger Trichloressigsäure (TCE) geschüttelt, die überstehende Lösung abzentrifugiert und der Rückstand nochmals auf die gleiche Weise behandelt. Die beiden Extrakte werden vereinigt, auf 10 ml aufgefüllt und enthalten die Phosphate der „leichtlöslichen" Fraktion.

Zur Isolierung der Lipoide werden nach *Schneider*[10] die bei der vorhergehenden Operation erhaltenen Extraktionsrückstände der „leichtlöslichen" Fraktion einer kombinierten Äther-Alkohol-Extraktion unterzogen. Nach Abzentrifugieren werden die Extrakte gesammelt, auf 10 ml aufgefüllt und das Lipoidphosphat nach der weiter unten beschriebenen Methode zur Bestimmung des Totalphosphats gemessen.

Zur Gewinnung der sogenannten unlöslichen Fraktion nach *Wiame*[9], die wir als „schwerlösliche Fraktion" bezeichnen, werden die Rückstände der Lipoidextraktion 2mal je 1 Std. lang mit je 4 ml verdünnter NaOH (pH 9,0) geschüttelt. Zur Kontrolle des pH-Wertes während der Extraktion werden der Lösung einige Tropfen alkohol. Phenolphthaleinlösung zugesetzt. Die vereinigten Extrakte werden auf 10 ml aufgefüllt und dienen zur Bestimmung der Phosphatanteile in der „schwerlöslichen" Fraktion.

Die „leichtlöslichen" und die „schwerlöslichen Fraktionen" werden in folgender Weise aufgearbeitet: Das anorganische Orthophosphat wird unmittelbar nach der Methode von *Zeller*[11] gemessen. Zur Bestimmung der Werte von 7-Minuten-Phosphat und 180-Minuten-Phosphat werden je 2 ml der zu untersuchenden Extrakte in ein graduiertes Reagensglas pipettiert, darauf mit 2 ml 2 n HCl versetzt und 7 Min. bzw. 180 Min. lang auf dem kochenden Wasserbad der Hydrolyse unterworfen. Danach wird auf 5 ml aufgefüllt und das Phosphat wiederum nach *Zeller* gemessen.

Der verbleibende Rest der Extrakte (5,3 ml) wird zur Metaphosphatbestimmung[9] verwendet. Er wird zuerst gegen Bromphenolblau neutralisiert, dann werden 4 ml 5 m Acetatpuffer vom pH 4,2 und 2 ml gesättigte wäßrige Bariumnitratlösung hinzugefügt. Darauf kühlt man die Lösung auf 0° ab und bewirkt das Ausfallen des Bariummetaphosphats durch Kratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwand. Zur vollständigen Ausfällung läßt man 12 Stdn. im Eisschrank stehen, zentrifugiert dann ab und wäscht einmal mit Acetatpuffer nach. Nach 7 Min. langer Hydrolyse in 1 n HCl wird schließlich eine Orthophosphatbestimmung nach *Zeller* durchgeführt.

Zur Bestimmung des totalen Phosphatgehaltes (anorganisches Phosphat plus alle Arten organisch gebundenes Phosphat) in den Extrakten, den Extraktionsrückständen, den intakten Hefezellen und den vereinigten Alkohol-Äther-Auszügen der Lipoidextraktion wird nach einer von *King*[12] referierten Methode das Material vorerst mit Perchlorsäure und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen und darauf eine Phosphatbestimmung nach *Zeller* durchgeführt.

Der Nucleinsäuregehalt der Hefezellen wurde spektrophotometrisch ermittelt. Hefeproben, welche 1 g Hefe Frischgewicht entsprechen, werden

---

[9] *J. Wiame*, J. Biol. Chem. **178**, 919 (1949).
[10] *W. C. Schneider*, J. Biol. Chem. **161**, 293 (1945).
[11] *E. A. Zeller*, Helv. Chim. Acta **32**, 2512 (1949).
[12] *E. J. King*, Microanalysis in Medical Biochemistry, 2. Aufl., S. 66. London: Churchill. 1951.

nach Entfernung der löslichen Fraktion und der Lipoide, welche wie geschildert vorgenommen wird, bei 95° mit 5%iger Trichloressigsäure extrahiert. Nach Entfernung der TCE mit Hilfe von Wasserdampf werden die Extrakte auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und die Absorption bei der Wellenlänge von 2600 Å im *Hilger*-Spektrophotometer gemessen.

Ergebnisse und Diskussion.

Die uns von der Brauerei zur Verfügung gestellte Hefe zeigte bei der Anfärbung mit Toluidinblau nur einen verhältnismäßig geringen Gehalt an metachromatischem Material, das heißt an Metaphosphat. Bei Vorversuchen stellte es sich heraus, daß solche Hefe ungleich schwieriger mit Phosphat angereichert werden kann als Hefe, die vor der Anreicherung einem Phosphatverarmungsprozeß unterzogen wurde. Durch mehrstündige Belüftung der Hefe in Leitungswasser, wie das im methodischen Teil beschrieben ist, wurde eine Hefepräparation („verarmte" Hefe) erhalten, welche praktisch frei von metachromatischem Material war; bei der Fällung mit Bariumnitrat zeigte sich allerdings, daß auch diese „verarmte" Hefe noch geringe auf diese Weise bestimmbare Mengen Metaphosphat enthält.

„Verarmte" Hefe kann in einem Nährmedium, welches Glucose und anorganisches Phosphat enthält, sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen zur Speicherung von Metaphosphat gebracht werden, was sich mikroskopisch bereits nach wenigen Minuten Versuchsdauer durch Auftreten metachromatisch anfärbbaren Materials erkennen läßt.

Eine „angereicherte" Hefe, deren Herstellung im methodischen Teil beschrieben ist, kann, gleichgültig ob die Anreicherung unter aeroben oder anaeroben Bedingungen erfolgte, auch durch sehr langes Belüften in Leitungswasser nicht mehr „verarmt" werden. Eine „Verarmung" erfolgt hingegen leicht in Nährmedien, welche assimilierbare stickstoffhaltige Substanzen enthalten. So führt ein 12stündiges Belüften der Hefe in einer 5%igen Lösung von Ammoniumsulfat zum vollständigen Verschwinden der metachromatischen Substanzen. Die in Gegenwart einer Stickstoffquelle eintretende Vermehrung der Hefezellen scheint somit einen schnellen Verbrauch des Metaphosphats zu verursachen.

Bei der quantitativen Verfolgung des Verhaltens der einzelnen phosphathaltigen Fraktionen während „Anreicherung" und „Verarmung" wurde die Versuchsdauer derartig gewählt, daß immer nach Erreichen einer stationären Phase je eine weitere Probe untersucht wurde. Für jede Kurve wurden jeweils 5 Proben analysiert. Bei entsprechenden Parallelversuchen zeigte es sich, daß wohl das Verhalten der einzelnen Phosphatfraktionen qualitativ stets gleich war, die Absolutwerte hingegen größeren Schwankungen unterworfen waren. Als Illustration dieser Ver-

hältnisse haben wir in Tabelle 1 die Ergebnisse dreier Parallelversuche über die aerobe „Anreicherung" zusammengestellt. Wir nehmen an, daß diese Verschiedenheiten der Absolutwerte auf die Uneinheitlichkeit der von der Fabrik bezogenen Hefe zurückzuführen ist.

Tabelle 1. Vergleich mehrerer Versuchsreihen über das Verhalten der einzelnen Phosphatfraktionen bei der anaeroben Anreicherung. Die Zahlen bedeuten μg Phosphor pro g Hefe Frischgewicht.

	Leichtlösliche Fraktion					Schwerlösliche Fraktion				
	Zeit in Minuten					Zeit in Minuten				
	0	15	30	60	120	0	15	30	60	120
Orthophosphat	540	357	245	175	175	0	0	0	0	0
	492	378	204	132	132	0	0	0	0	0
	400	290	155	110	105	0	0	0	0	0
7-Min.-Phosphat	185	300	417	550	575	80	110	135	151	158
	150	312	437	502	510	87	100	131	150	156
	87	210	228	365	370	—	—	—	—	—
180-Min.-Phosphat	150	125	98	13	10	140	31	22	17	13
	138	62	25	0	0	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	129	25	18	12	10
Metaphosphat	33	110	186	225	260	11	37	75	101	112
	33	56	117	195	250	12	29	68	88	105
	12	35	85	91	—	32	47	63	—	102

In den Abb. 1 bis 4 ist eine Versuchsserie über das Verhalten einzelner phosphathaltiger Fraktionen während der „Anreicherung" unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen dargestellt. Wir nahmen dabei in Übereinstimmung mit *Wiame*[9] eine Auftrennung in einen mit kalter Trichloressigsäure extrahierbaren Anteil (kurz als „leichtlösliche Fraktion" bezeichnet) und einen nur mit heißer Trichloressigsäure oder mit verd. NaOH extrahierbaren Anteil (kurz „schwerlösliche Fraktion") vor. In beiden Anteilen wurde der Gehalt an freiem Orthophosphat, 7-Minuten-Phosphat, 180-Minuten-Phosphat und Totalphosphat bestimmt. In einzelnen Versuchen wurde auch der Phosphatgehalt der mit einem Alkohol-Äther-Gemisch extrahierten Lipoidfraktion gemessen.

Bei näherer Betrachtung der Kurven in den Abb. 1 bis 4 fällt vorerst auf, daß die Endwerte für 7-Minuten-Phosphat und Metaphosphat bei der „Anreicherung" unter aeroben Bedingungen beträchtlich höher liegen als bei demselben Vorgang unter anaeroben Bedingungen. Die bereits besprochene und in Tabelle 1 illustrierte Variationsbreite der einzelnen Versuchsserien läßt aber eine Verallgemeinerung dieser Beobachtung nicht ohne weiteres zu. Die Kurven für diese beiden Fraktionen zeigen

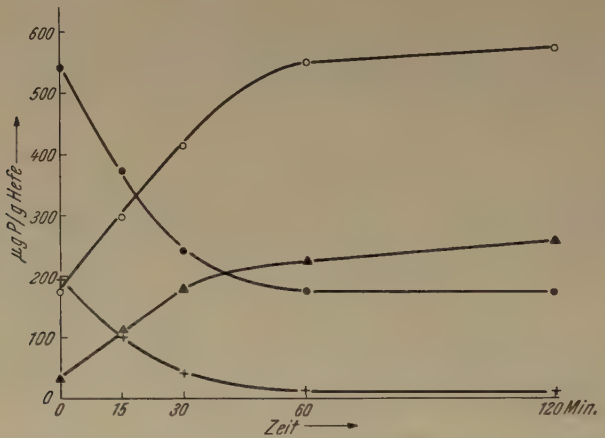


Abb. 1. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „leichtlöslichen Fraktion" während der aeroben „Anreicherung". Für die einzelnen Punkte gelten die folgenden Symbole: ● = Orthophosphat, ○ = 7-Minuten-Phosphat, + = 180-Minuten-Phosphat, △ = Metaphosphat.

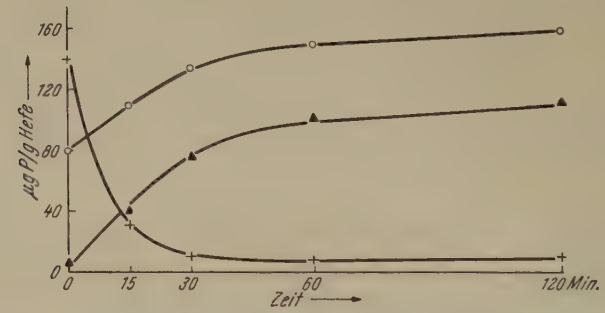


Abb. 2. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „unlöslichen Fraktion" während der aeroben „Anreicherung". Symbole wie bei Abb. 1.

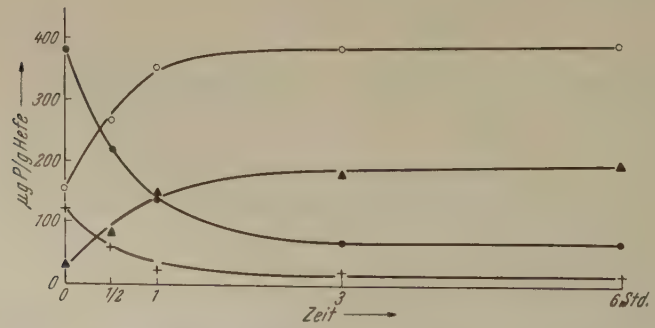


Abb. 3. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „leichtlöslichen Fraktion" während der anaeroben „Anreicherung". Symbole wie bei Abb. 1.

jedoch bei der aeroben „Anreicherung" stets eine größere Anfangssteilheit als unter anaeroben Bedingungen. Ebenso wird der Beginn der stationären Phase, bei dem alle Kurven annähernd in die Horizontale einbiegen, in der aeroben Versuchsanordnung bereits nach 1 Std., unter anaeroben Bedingungen erst nach etwa 3 Stdn. erreicht.

Bei allen Versuchen konnte freies Orthophosphat nur in der „leichtlöslichen Fraktion" vorgefunden werden. Die Abnahme des Orthophosphats verläuft in unseren Versuchen wesentlich langsamer als in den Experimenten von *Lynen* und *Koenigsberger*[13], welche das Verhalten dieser Fraktion bei Hefe verfolgten, die in einer phosphatfreien Glucose-

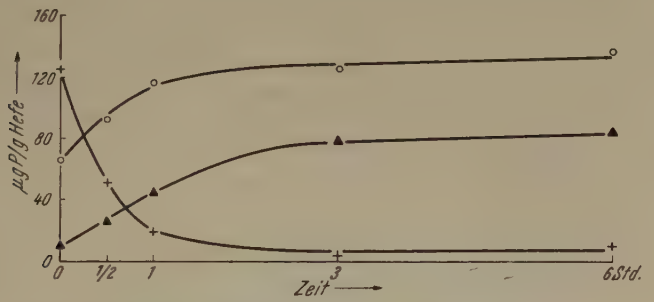


Abb. 4. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „schwerlöslichen Fraktion" während der anaeroben „Anreicherung". Symbole wie bei Abb. 1.

lösung unter anaeroben Bedingungen gehalten wurde. Dieser Unterschied ist leicht verständlich: in der Versuchsanordnung von *Lynen* entspricht die Abnahme des Orthophosphats dem Überwiegen der Phosphorylierung gegenüber der Dephosphorylierung, während bei uns insoweit kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als gleichzeitig eine Resorption von Phosphat aus dem Außenmedium stattfindet.

Die Anteile an 7-Minuten-Phosphat und an Metaphosphat steigen bei aerober und anaerober „Anreicherung" sowohl in den „leichtlöslichen" als auch in den „schwerlöslichen Fraktionen" beträchtlich an; die Werte für die „leichtlöslichen Fraktionen" sind dabei wesentlich höher als diejenigen für die „schwerlöslichen Fraktionen", der Kurvenverlauf ist aber gleichartig. Da Metaphosphat unter den Bedingungen der 7-Minuten-Hydrolyse gespalten wird, ist es im Wert für das 7-Minuten-Phosphat mitenthalten; dieses zeigt immer wesentlich höhere Werte als Metaphosphat, was durch die Anwesenheit weiterer „energiereicher" Phosphatverbindungen — Adenosintriphosphat (ATP), Adenosindiphosphat (ADP), 1,3-Diphosphoglycerinsäure, Phosphoenolbrenztraubensäure u. a. — bedingt ist.

---

[13] *F. Lynen* und *R. Koenigsberger*, Ann. Chem. **573**, 60 (1951).

Die Phosphatfraktionen, welche als 180-Minuten-Phosphat bezeichnet werden, zeigen sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen eine rasche Abnahme, wobei diese in den „leichtlöslichen Fraktionen" noch schneller erfolgt als in den „schwerlöslichen".

Der Phosphatgehalt der Lipoidfraktion, welcher in den Abb. 1 bis 4 wegen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist, zeigt bei der Anreicherung sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen einen deutlichen Anstieg.

Obwohl es bekannt ist, daß im stickstofffreien Medium keine Vermehrung der Nucleinsäuren bzw. der Purin- und Pyrimidinkörper erfolgt, haben wir das Verhalten der Nucleinsäuren unter den Bedingungen der aeroben und der anaeroben „Anreicherung" spektrophotometrisch verfolgt und stellten dabei fest, daß in keinem Falle eine Konzentrationserhöhung der Purin- und Pyrimidinkörper stattfindet. Damit ist allerdings, was ausdrücklich betont werden muß, nicht ausgeschlossen, daß der Phosphatgehalt der Nucleinsäurefraktion eine Veränderung erfährt. Vorversuche zur Lösung dieser Frage ergaben aber noch keine eindeutigen Befunde.

Die entsprechenden Versuchsreihen über die „Verarmung" wurden mit „angereicherter" Hefe vorgenommen, welche in 5%iger Ammoniumsulfatlösung 12 Stdn. lang belüftet wurde. Verglichen mit den Versuchen über die „Anreicherung" weisen die Kurven der einzelnen Phosphatfraktionen bei der „Verarmung" (Abb. 5 und 6) genau den inversen Verlauf auf. Die „Verarmung" kann somit als eine Umkehrung der „Anreicherung" aufgefaßt werden.

Um eine Beziehung zwischen unseren Beobachtungen über den Phosphatstoffwechsel und den Kohlehydratstoffwechsel feststellen zu können, bestimmten wir die Geschwindigkeit der Glucosevergärung unter denjenigen Bedingungen, unter denen wir die anaerobe „Anreicherung" verfolgt hatten. Die Messung des Glucoseverbrauches erfolgte durch Bestimmung der CO_2-Entwicklung im *Warburg*-Apparat[14]. Unter den beschriebenen Bedingungen setzt 1 g Hefe Frischgewicht bei konstanter Gärgeschwindigkeit in 10 Min. 1380 mm^3 CO_2 in Freiheit, das bedeutet, daß in dieser Zeit $2{,}78 \cdot 10^{-6}$ Mol Glucose vergoren werden.

Wenn man annimmt, daß in der Hefe unter anaeroben Bedingungen die Dissimilation der Glucose allein über den Abbauweg von *Embden* und *Meyerhof*[15] verläuft, wie das auch von *Lynen* und *Koenigsberger*[13] als sicher angesehen wird, kann man — unter Vernachlässigung der Vorgänge bei der Glykogensynthese — berechnen, daß pro Mol vergorener Glucose 2 Mol Orthophosphat in organische („energiereiche")

[14] Vgl. dazu *W. W. Umbreit, R. H. Burris* und *J. F. Stauffer*, Manometric Methods and Related Techniques, 2. Aufl. Minneapolis. 1949.

[15] Vgl. dazu z. B. *F. F. Nord* und *S. Weiss* in "The Enzymes", herausgegeben von *J. B. Sumner* und *K. Myrbäck*, Bd. II/1, S. 684. New York. 1951.

Bindung überführt werden. Obwohl während der Gärung sicher auch dephosphorylierende Prozesse stattfinden, muß es doch schon auf Grund unserer Beobachtung, daß der Gehalt an Orthophosphat während der

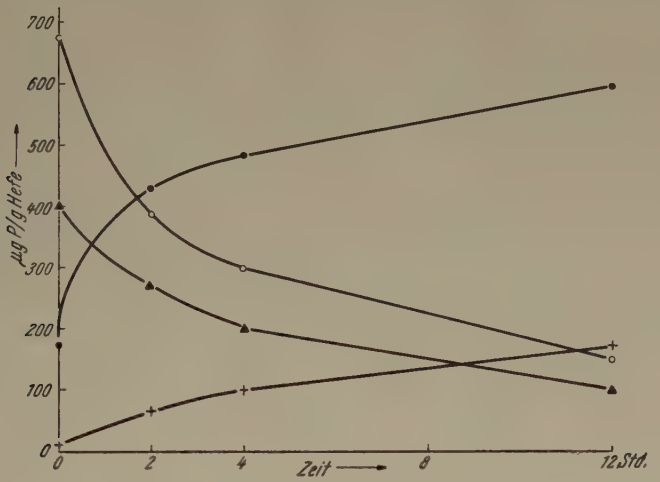


Abb. 5. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „leichtlöslichen Fraktion" während der „Verarmung". Symbole wie bei Abb. 1.

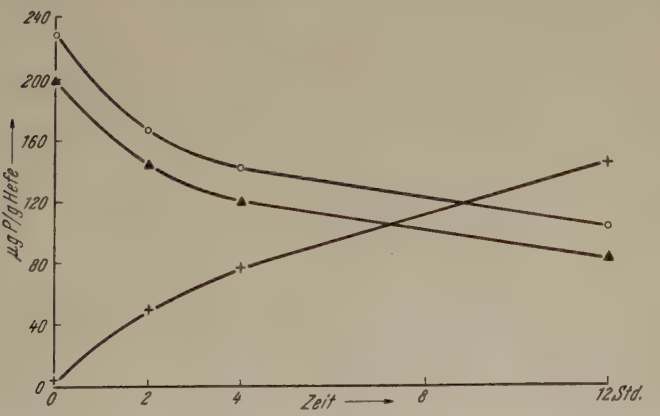


Abb. 6. Verhalten der einzelnen Phosphatanteile in der „schwerlöslichen Fraktion" während der „Verarmung". Symbole wie bei Abb. 1.

„Anreicherung" beträchtlich absinkt, angenommen werden, daß diese Prozesse eine geringere Rolle spielen und daß zumindest der größte Teil des während der Gärung entstehenden organisch gebundenen Phosphats in gebundener Form in der Hefezelle verbleibt. Ein Herausdiffundieren von Orthophosphat aus der intakten Hefezelle ist auf Grund zahlreicher

älterer Befunde sehr unwahrscheinlich; so konnte in unserem Laboratorium vor einiger Zeit in Versuchen mit radioaktivem Phosphat gezeigt werden, daß lebende Hefe, wenn überhaupt, nur verschwindend geringe Mengen Orthophosphat an das umgebende Medium abgibt[16].

Unserer seinerzeitigen Arbeitshypothese[5] entsprechend, daß das Metaphosphat als eine Art Phosphagen der Hefe fungiert, müßte ein Anteil des während der Glucosegärung gebundenen Phosphats in Metaphosphat überführt werden. Dies ist auch, wie unsere Kurven (Abb. 3 und 4) zeigen, ohne Zweifel der Fall. Es erhebt sich in diesem Zusammenhang allerdings die Frage, in welchem Ausmaß das während der Gärung in gebundene Form übergehende Phosphat zu Metaphosphat wird. Zur Klärung dieses Problems berechneten wir aus unseren Experimenten, wie groß die Menge gebundenen Phosphats ist, welche bei der anaeroben „Anreicherung" innerhalb 10 Min. gebildet werden kann, wobei wir an den Anfangsteil der entsprechenden Kurve in Abb. 3 eine Tangente legten und durch Extrapolation die maximal mögliche Vermehrung des Metaphosphatanteils während 10 Min. berechneten. Es ergab sich, daß in dieser Zeit 27 μg Metaphosphat gebildet werden; das sind auf PO_3^--Einheiten bezogen, $0{,}87 \cdot 10^{-6}$ Mole. Wenn wir diesen Wert mit der Menge vergorener Glucose in demselben Zeitraum in Beziehung bringen, so können wir berechnen, daß pro Mol vergorener Glucose nur 0,03 Mole Metaphosphat entstehen, das heißt, daß von den theoretisch zu erwartenden 2 Mol gebundenem Phosphat wenig mehr als 1% in Metaphosphat überführt wird.

Da wir nun für unsere Versuche Bedingungen wählten, welche die Metaphosphatbildung besonders begünstigen, muß angenommen werden, daß die Kapazität der Hefe, energiereich gebundenes Phosphat als Metaphosphat zu speichern, nur sehr gering ist. Damit ist unsere seinerzeitige Arbeitshypothese, daß Metaphosphat eine Art Phosphagen der Hefe darstellt, unwahrscheinlich geworden. Die wahre Rolle des Metaphosphats und des Enzyms, welches die Übertragung von Phosphatresten von Metaphosphat auf das Adenylsäuresystem bzw. die umgekehrte Reaktion katalysiert, muß also noch immer als völlig ungeklärt bezeichnet werden.

Die Frage, warum trotz des unbezweifelbaren Vorhandenseins eines Fermentes, das das Gleichgewicht zwischen Adenylsäuresystem und Metaphosphat einstellen kann, diesem Gleichgewicht in der Hefe nicht dieselbe Rolle zukommt wie dem Gleichgewicht zwischen Adenylsäuresystem und Kreatinphosphat bzw. Argininphosphat bei den Tieren, läßt sich auf Grund unserer Ergebnisse noch nicht beantworten. Hier könnte vor allem die Gleichgewichtslage der Reaktion

$$\text{ATP} + (\text{NaPO}_3)_n \rightleftharpoons \text{ADP} + (\text{NaPO}_3)_{n+1}$$

[16] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Kriz*, Mh. Chem. **80**, 90 (1950).

für die Phosphagenfunktion ungünstig liegen; wohl wissen wir aus den Ergebnissen von *Kornberg*[7] und aus unserem eigenen Laboratorium, daß der Vorgang reversibel ist, doch ist über die Lage des Gleichgewichts noch überhaupt nichts bekannt geworden. Ein zweiter möglicher Grund für das geschilderte Verhalten könnte darin liegen, daß die katalytische Wirkung der Metaphosphat → ADP-transphosphatase vergleichsweise gering ist, das heißt, daß die Übertragungsreaktion langsamer vor sich geht als andere konkurrenzierende Reaktionen. Da bisher nur ungereinigte Fermentpräparate zur Verfügung stehen, wissen wir auch über diesen Faktor noch nichts.

Aus unseren Ergebnissen ergibt sich schließlich noch die Frage, was mit dem während der Gärung oder Atmung in organisch gebundene Form überführten Phosphat im weiteren Verlauf geschieht. Mit diesem Problem, das zur Erklärung des sogenannten *Harden-Young*-Effekts (vgl. dazu *Nord* und *Weiss*[15]) von größter Bedeutung ist, werden wir uns in der folgenden Mitteilung beschäftigen.

Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe.

II. Über die Phosphatspeicherung in der Hefe. Eine Erklärung des sogenannten *Harden-Young*-Effektes.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof, K. Keck[1] und J. Kenedy[2].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Mai 1955.)

Bei der Aufstellung einer Phosphatbilanz unter den Bedingungen der anaeroben „Anreicherung" (Gärung in einer phosphathaltigen stickstofffreien Glucoselösung) wurde festgestellt, daß der Phosphatgehalt der mit kalter oder heißer 10%iger Trichloressigsäure extrahierbaren Fraktionen in der Summe praktisch unverändert bleibt, während die gesamte Phosphatmenge, die im Verlauf des Vorganges aus der Außenlösung aufgenommen wird, im Extraktionsrückstand vorgefunden wird. Diese Fraktion, die vermutlich mit den Strukturelementen der Hefezelle identisch ist, enthält das Phosphat in einer schwer hydrolysierbaren, relativ stabilen Form.

Auf Grund dieser Befunde wird postuliert, daß der sogenannte *Harden-Young*-Effekt, das heißt die Anhäufung von Hexosediphosphaten in gärenden zellfreien Hefeextrakten nicht allein, wie seinerzeit von *Meyerhof* angenommen wurde, dadurch bedingt ist, daß diesen Extrakten ein ATP-hydrolysierendes Ferment fehlt, sondern allgemein deshalb, weil diesen Extrakten ein Mechanismus fehlt, der die Ausscheidung des energiereich gebundenen Phosphats aus dem Gärprozeß bewerkstelligt, und im besonderen deshalb, weil bei der Herstellung der Extrakte der Mechanismus zerstört wird, welcher die Phosphatübertragung auf die Strukturelemente der Zelle bewirkt.

[1] Derzeitige Adresse: Institute of Zoology, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, U. S. A.

[2] Derzeitige Adresse: Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de l'Université, Paris, Frankreich.

Einleitung.

Vor einiger Zeit entdeckte *Meyerhof*[3] ein Enzym in der Hefe, welches die Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP) katalysiert. *Meyerhof* schrieb diesem Enzym, das er als ATPase bezeichnete, eine sehr wichtige Funktion zu: während bei der Gärung in zellfreien Hefeextrakten eine Anhäufung von Hexosephosphaten, vor allem Fructose-1,6-diphosphat, erfolgt (*Harden-Young*-Effekt), sei diese Erscheinung bei der Gärung durch lebende Hefezellen nicht zu beobachten, weil in diesen die ATPase vorhanden ist, welche bei der Bereitung der Extrakte entweder zerstört oder abgetrennt wird. Nach der Ansicht von *Meyerhof* ist die Anhäufung von Hexosephosphaten in den Extrakten darauf zurückzuführen, daß in diesem Medium kein anderer Weg zur Regeneration des für den Gärungsverlauf unbedingt erforderlichen ADP existiert als die Phosphatübertragung von ATP auf Hexose; es gelang ihm auch tatsächlich, durch Zusatz eines ATP-hydrolysierenden Fermentes zu solchen Hefeextrakten den *Harden-Young*-Effekt aufzuheben.

Trotz dieser Beweisführung erschien uns schon seit einiger Zeit die Theorie von *Meyerhof* zur Erklärung des *Harden-Young*-Effektes und seines Fehlens bei der Gärung der lebenden Hefe als wenig stichhaltig. Vor allem vom Standpunkt der Energetik aus muß es als recht unwahrscheinlich angesehen werden, daß die Hefe die während der Gärung geschaffenen „energiereichen" Phosphatbindungen im ATP einfach durch Hydrolyse beseitigt und damit chemische Energie ungenutzt in Wärme überführt[4]. Die von uns als Alternativvorstellung entwickelte Hypothese, daß das bei der Gärung der lebenden Hefe organisch gebundene Phosphat im weiteren Verlauf an Metaphosphat weitergegeben wird, das als Phosphat- und Energiespeicher fungieren sollte, konnte allerdings trotz des Nachweises, daß die Hefe das für diese Funktion notwendige Ferment besitzt[5], nicht verifiziert werden. Die Verhältnisse wurden in der vorhergehenden Mitteilung[6] eingehend beleuchtet.

Aus diesen Untersuchungen[6] geht aber auch ziemlich klar hervor, daß die Theorie von *Meyerhof* ebensowenig richtig sein kann wie unsere seinerzeitige Arbeitshypothese. Bei der von *Meyerhof* postulierten Hydrolyse müßte naturgemäß Orthophosphat freigesetzt werden, das entweder an das Medium abgegeben werden sollte oder in der Hefezelle

[3] *O. Meyerhof*, J. Biol. Chem. **157**, 105 (1945); **180**, 575 (1949). — *O. Meyerhof* und *P. Ohlmeyer*, ibid. **195**, 11 (1952).

[4] *O. Hoffmann-Ostenhof*, Abstr. VIIth Internat. Congr. Cell Biol., Yale Univ., Newhaven 1950, S. 37. — *O. Hoffmann-Ostenhof* und *W. Weigert*, Naturwiss. **39**, 303 (1952).

[5] *O. Hoffmann-Ostenhof, J. Kenedy, K. Keck, O. Gabriel* und *H. W. Schönfellinger*, Biochim. Biophys. Acta **11**, 285 (1954).

[6] *O. Hoffmann-Ostenhof, A. Klima* †, *J. Kenedy* und *K. Keck*, Mh. Chem. **86**, 604 (1955).

wiedergefunden werden könnte. Eine Abgabe an das Medium ist, wie wir schon in der I. Mitteilung begründet haben, wohl sehr unwahrscheinlich, da lebende Hefe nur unter ganz besonderen Umständen (schwere Vergiftung) Orthophosphat wieder abgibt. Bei unseren Experimenten über die anaerobe „Anreicherung", die ja eine Gärung in einem phosphathaltigen Medium darstellt, konnte aber, wie Abb. 3 der vorhergehenden Mitteilung zeigt, nicht etwa eine Zunahme, sondern vielmehr eine sehr deutliche Abnahme des freien Orthophosphats beobachtet werden.

Um dieses Problem zu klären, haben wir eine Phosphatbilanz aufgestellt, die uns über das Schicksal des Phosphats in der Hefezelle Aufschluß geben soll.

Methodik.

Die in dieser Arbeit verwendeten Arbeitsmethoden waren vollständig mit denjenigen identisch, welche wir in der I. Mitteilung dieser Reihe[6] beschrieben hatten.

Ergebnisse und Diskussion.

Zur Aufstellung einer möglichst vollständigen Phosphatbilanz wurde Hefe in gleicher Weise, wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben wurde, der anaeroben „Anreicherung" unterzogen. Zu Beginn und nach 3stündiger Versuchsdauer wurden Proben entnommen und eine Fraktionierung vorgenommen. Außerdem bestimmten wir in gesondert entnommenen Proben den Totalphosphorgehalt der intakten Hefe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Versuch über den Phosphatgehalt der intakten Hefe und der einzelnen Fraktionen bei der anaeroben „Anreicherung". Die Zahlen bedeuten μg Phosphor pro g Hefe Frischgewicht.

Fraktion	0 Minuten	180 Minuten
„Leichtlösliche Fraktion":		
Totalphosphat	1540	1943
Orthophosphat	490	352
7-Minuten-Phosphat	385	800
180-Minuten-Phosphat	150	110
„Schwerlösliche Fraktion":		
Totalphosphat	1509	1150
7-Minuten-Phosphat	375	525
180-Minuten-Phosphat	537	37
Lipoidphosphat	265	350
Extraktionsrückstand („Zellreste")	1720	3075
Intakte Hefe (Totalphosphat)	5750	7150

Aus Tabelle 1 geht vor allem hervor, daß weder in der „leichtlöslichen" noch in der „schwerlöslichen Fraktion" wesentliche Mengen Phosphat

enthalten sind, welche nicht bei der Fraktionierung aufscheinen. Die Werte der Totalphosphatbestimmung sind wohl durchschnittlich 35% höher als die Summe der Einzelfraktionen; dies ist aber auf die bekannte Tatsache zurückzuführen, daß die Hydrolyse in 7 bzw. 180 Min. nicht bei allen Anteilen dieser Fraktionen komplett verläuft.

Wenn wir nun die Unterschiede zwischen den Anfangs- und Endwerten betrachten, so sehen wir, daß die Änderungen der Werte für den totalen Gehalt an Phosphat in der „leichtlöslichen" Fraktion und in der „schwerlöslichen Fraktion" nur geringfügig sind und sich gegenseitig fast aufheben. Auch die Zunahme des Lipoidphosphats ist vergleichsweise recht unbedeutend. Hingegen findet sich ein bemerkenswerter Anstieg des Phosphats im Extraktionsrückstand. Diese Verhältnisse sind in Tabelle 2 illustriert.

Tabelle 2. Veränderungen des Phosphatgehaltes der einzelnen Fraktionen und der intakten Hefe während der „anaeroben Anreicherung". Die Zahlen bedeuten μg Phosphor pro g Hefe Frischgewicht.

Fraktion	Differenz
„Leichtlösliche Fraktion"	+ 403
„Schwerlösliche Fraktion"	— 359
Lipoidphosphat	+ 85
Extraktionsrückstand („Zellreste")	+ 1355
Gesamtphosphat der Hefe (berechnet)	+ 1484
Gesamtphosphat in der Hefe (bestimmt)	+ 1400

Aus diesen Daten ergibt sich der sehr interessante Befund, daß praktisch die gesamte Phosphatmenge, die während der anaeroben „Anreicherung" von der Hefe aufgenommen wird, im Rückstand nach der Extraktion mit Trichloressigsäure und Alkohol-Äther vorgefunden wird. Es handelt sich hier offenbar um einen bisher unbekannten Speichermechanismus für Phosphat.

Über die Bindungsform des Phosphats in dem Extraktionsrückstand können wir bisher auf Grund vorläufiger Versuche nur aussagen, daß es sich hier um relativ stabile Phosphatverbindungen handeln muß. Nach 3stündiger Hydrolyse mit n HCl wird nur ein geringer Teil des Gesamtgehaltes an Phosphat als Orthophosphat freigesetzt. Die Möglichkeit, daß es sich bei dem „Zellreste"-Phosphat um polymeres Metaphosphat handelt, das an Strukturelemente der Hefezelle gebunden ist, kann deshalb und auch, weil die Toluidinblaufärbung der „Zellreste" keine Spur von metachromatischem Material zeigt, mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die oben berichtete Beobachtung, daß praktisch das gesamte von der Zelle während der anaeroben „Anreicherung" aufgenommene Phosphat

im Extraktionsrückstand zu finden ist, während die Veränderungen in den extrahierbaren Fraktionen sich gegenseitig aufheben, veranlaßte uns, den zeitlichen Verlauf der Phosphataufnahme der Hefezellen und der Konzentration des Phosphats in den „Zellresten" (Extraktionsrückstand) zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden im Verlauf eines 6stündigen Versuchs mit der anaeroben „Anreicherung" stündlich Proben entnommen und der Totalphosphatgehalt der Hefe sowie der Phosphatgehalt der Extraktionsrückstände bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben.

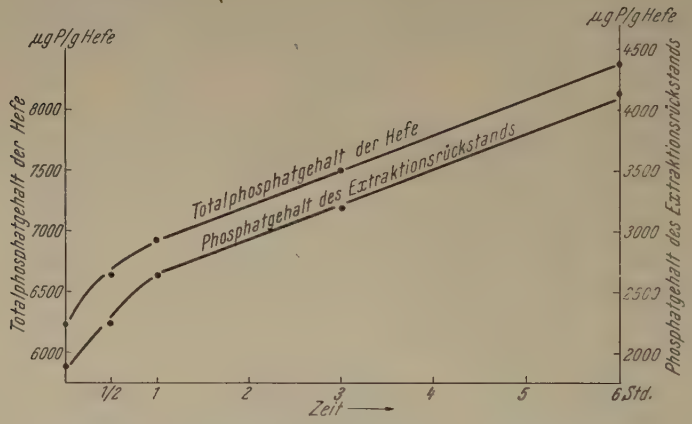


Abb. 1. Veränderungen des Total-Phosphatgehalts der Hefe und des Phosphatgehalts der Extraktionsrückstände bei der anaeroben „Anreicherung".

Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, besteht trotz unterschiedlicher Absolutwerte eine überraschende Parallelität der beiden Kurven. Im Gegensatz zu den Kurven für den Phosphatgehalt der einzelnen Anteile der „leichtlöslichen" und der „schwerlöslichen Fraktionen" unter denselben Bedingungen (vgl. die Abb. 3 und 4 der 1. Mitt.[6]) wird hier selbst nach 6stündiger Gärung keine Verflachung der Kurven beobachtet, vielmehr ist auch noch nach dieser Zeit ein linearer Anstieg des Phosphatgehaltes in beiden Kurven erkennbar.

Wir wenden uns nun zu unserer ursprünglichen Fragestellung, dem Problem, warum in der intakten Hefezelle keine Anhäufung von Hexosephosphaten, das heißt kein *Harden-Young*-Effekt, zu beobachten ist. Wir glauben auf Grund der geschilderten Befunde zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß die Hefezelle in den Strukturelementen, die in unseren Versuchen als Extraktionsrückstand anfallen, einen Mechanismus besitzt, welcher ihr erlaubt, Phosphat in gebundener Form unbeschränkt zu speichern. Das bedeutet, daß die Zelle, wenn ein Überschuß von organisch gebundenem Phosphat vorliegt, das nicht durch andere Dephosphory-

lierungsreaktionen verbraucht wird, dieses nicht hydrolysiert, sondern an die Strukturelemente abgibt, wo es in einer noch unbekannten Form gebunden wird. Ohne Zweifel kann dieses Phosphat im Bedarfsfall wieder mobilisiert werden. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß das Phosphat in den Zellelementen kaum als „energiereich gebunden" anzusehen ist, da es ja schwer hydrolysierbar ist, während alle anderen bisher gefundenen „energiereichen" Phosphatbindungen leicht hydrolysierbar sind. Das Fehlen der Strukturelemente mit dem Speicherungsmechanismus ist somit der wahrscheinlich am meisten ins Gewicht fallende Grund für das Auftreten des *Harden-Young*-Effektes in den gärfähigen Hefeextrakten.

Über die Fermente, welche bei der Speicherung des Phosphats an den Zellelementen beteiligt sind, können wir naturgemäß noch keine Aussage machen. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß es ein Enzym oder Enzymsystem gibt, welches die Übertragung von Phosphatresten von ATP auf die Strukturelemente der Zelle bewirkt.

Wir möchten in diesem Zusammenhang eine Vermutung äußern, die zur Zeit noch sehr spekulativen Charakter trägt, aber unserer Meinung nach einige Wahrscheinlichkeit für sich hat: Wie in so vielen Fällen von Fermenten mit hydrolysierender Wirkung ist auch für diejenigen Enzyme, welche ATP hydrolysieren, in den wenigsten Fällen eine plausible biologische Funktion gefunden worden. Es wäre nun denkbar, daß diese Fermente *in vivo* außer ihrer hydrolysierenden Wirkung auch eine übertragende Wirkung ausüben, was dadurch unterstützt werden könnte, daß sich das Akzeptorsubstrat innerhalb der Zelle durch deren strukturellen Aufbau in der Nähe des Wirkungsortes des Fermentes befindet. Damit bestünde die biologische Funktion derartiger Enzyme in der Übertragung von Phosphat auf ein noch unbekanntes, vielleicht strukturgebundenes Akzeptorsubstrat; bei der Abtrennung der Fermente aus der Zelle ginge diese räumliche Nähe des Akzeptorsubstrats verloren und in Versuchen *in vitro* wäre dann nur mehr die hydrolysierende Wirkung zu beobachten. Eine solche Funktion wäre z. B. für die sogenannte ATPase der Hefe von *Meyerhof*[3] sehr gut vorstellbar; dieses Enzym ist strukturell in den Zellelementen verankert und kann aus diesen nur mit Hilfe von Ultraschall abgetrennt werden. Es wäre somit denkbar, daß dieses Enzym *in vivo* die Übertragung der Phosphatreste von ATP auf das noch unbekannte Akzeptorsubstrat der Zellelemente katalysiert. Für unsere Vermutung spricht übrigens auch, daß besonders in den letzten Jahren zahlreiche Beispiele dafür bekannt geworden sind, daß Fermente, die man bisher als typische Hydrolasen aufgefaßt hatte, auch imstande sind, Übertragungsreaktionen zu bewirken[7].

[7] Vgl. dazu z. B. *K. Wallenfels*, in „Biologie und Wirkung der Fermente", Koll. Ges. physiol. Chem., S. 160. Berlin. 1953.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

IX. Mitteilung: Über das 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinon, mit Bemerkungen über amphi- und o-Chinone.

Von

R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 24. Mai 1955.)

Durch weitere Untersuchungen und Abbaureaktionen an dem bisher als o-Chinon formulierten Oxydationsprodukt des 1,2-4,5-Dibenzpyrens wird es als ein Pyren-3,7-chinon erkannt. Obwohl es somit ein amphi-Chinon ist, reagiert es mit o-Phenylendiamin unter Phenazinbildung. Die Tautomerieerscheinungen am Oxydibenzpyrenchinon und Oxy-dibenzpyrenophenazin werden erörtert und Vergleiche mit dem amphi-Chrysenchinon und den entsprechenden Derivaten gezogen. Die Farbreaktion der beiden amphi-Chinone, ähnlich der *Bambergers*chen für o-Chinone, zeigt, daß eine solche nicht unbedingt beweisend für o-Stellung der Carbonyle ist. Der auffallende Oxydationsverlauf am 1,2-4,5-Dibenzpyren, der zu keinem 3,8- bzw. 3,10-Chinon führt, wird besprochen. Die Verseifung des Benzoylderivats des Oxyphenazins beim Chromatographieren an Al_2O_3 wurde beobachtet.

1,2-4,5-Dibenzpyren (I), das, wie *A. Zinke* und Mitarbeiter[1] erkannten, bei der Umsetzung von Chrysen mit $AlCl_3$ in Benzol erhalten wird, gibt bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig ein Chinon und eine Säure. Für die Säure konnte die Struktur einer 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1′-carbonsäure (IX) durch Abbau bewiesen werden[1, 2]. Sie entsteht durch Weiteroxydation des Chinons. Dieses enthält noch das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst, wie die Zinkstaubdestillation beweist; es kommt

[1] *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950). — *A. Zinke*, *W. Zimmer* und *R. Ott*, ibid. **82**, 348 (1951). — *A. Zinke*, ibid. **82**, 387 (1951).

[2] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 946 (1951).

ihm die Summenformel $C_{24}H_{12}O_2$ zu. Bei seiner Natronkalkdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff X, der auch durch Zinkstaubdestillation der Säure IX erhalten wird und umgekehrt bei der Oxydation mit Chromsäure wieder die Abbausäure IX gibt. Das Chinon reagiert mit o-Phenylendiamin unter Bildung einer Verbindung, deren N-Gehalt mit der Formel $C_{30}H_{16}N_2$ vereinbar ist. Die heiße alkohol. Lösung des Chinons gibt mit Alkali eine Farbreaktion, ähnlich, wenn auch nicht gleich jener, die nach *Bamberger*[3] für o-Chinone charakteristisch ist. Alle diese Befunde ließen auf ein o-Chinon der Formel XII schließen.

Über die der oben genannten Farbreaktion für o-Diketone zugrunde liegenden, färbenden Produkte wurde mehrfach abgehandelt[4], doch konnten sie wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht endgültig aufgeklärt werden. Da bei vorliegendem Chinon ein leicht faßbares Produkt entstand, wurde diese Reaktion näher untersucht.

In Alkohol suspendiertes Dibenzpyrenchinon geht nach Zufügen von Alkali bei längerem Sieden unter Luftzutritt mit tiefblauer Farbe in Lösung. Aus dieser scheiden sich beim Erkalten tiefdunkelblaue Nadeln aus. Durch Ansäuern läßt sich aus ihnen eine rote Verbindung gewinnen, die durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Benzolkohlenwasserstoffen in seidenglänzenden, karminroten Nadeln vom Schmp. 279° (korr.) erhalten wird. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt dieser Verbindung die Summenformel $C_{24}H_{12}O_3$ zu. Ihre Zinkstaubdestillation ergibt den Ausgangskohlenwasserstoff I; sie besitzt also dasselbe Kohlenstoffgerüst. Eine Benzilsäureumlagerung, wie sie bei o-Chinonen zu erwarten wäre, kann folglich nicht stattgefunden haben. Die Verbindung küpt orangefarben wie das Chinon, von dem sie sich durch den Mehrgehalt eines O-Atoms unterscheidet. Sie ist benzoylierbar und acetylierbar; das dritte O-Atom muß also einer phenolischen Hydroxylgruppe angehören, die fragliche rote Verbindung also ein 1,2-4,5-Dibenzpyren-oxychinon, die blaukristallisierende dessen Alkalisalz sein. Bei der Benzoylierung in der Küpe wird entsprechend das Tribenzoylderivat des Oxyhydrochinons erhalten. Auf den Sitz der drei O-Atome läßt die Oxydation mit Bichromat schließen: Es entsteht, wie beim Chinon, die 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1′-carbonsäure (IX); sie müssen sich folglich an der 3-, 6- und 7-Stelle des 1,2-4,5-Dibenzpyrens befinden. Entsprechend dieser Struktur gibt das Oxychinon IV mit o-Phenylendiamin ein Oxy-phenazinderivat (Eurhodol) VII. Diese Verbindung erwies sich merkwürdigerweise identisch mit dem Kondensationsprodukt aus dem Dibenzpyrenchinon und o-Phenylendiamin. Die C,H-Bestimmung des letztgenannten

[3] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 865 (1885).

[4] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1809 (1899), Mitteilung von *R. Scholl*. — *A. Hantzsch* und *W. H. Glower*, ibid. **40**, 1519 (1907). — *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 575. Wien: Springer-Verlag. 1938. Dort weitere Literaturangaben.

Kondensationsproduktes ergab tatsächlich, daß auch dieses Sauerstoff enthält und ihm die Summenformel $C_{30}H_{16}N_2O$ zukomm und nicht $C_{30}H_{16}N_2$, wie a. a. O.[1] angenommen wurde auf Grund des gefundenen N-Gehaltes, der mit der zweiten Formel ebenso vereinbar ist wie mit der ersten.

Dieser Befund, wie auch schon die vorher beschriebene Bildung des Oxychinons IV sprechen gegen o-Stellung der Carbonyle im Dibenzpyrenchinon. Ebenso einige weitere daraufhin durchgeführte Reaktionen: o-Chinone bzw. o-Diketone geben beim Erhitzen mit Bleioxyd unter Abspaltung eines Carbonyls als CO_2 Monoketone[5] (soferne nicht sterische Verhältnisse die Fünfringbildung unmöglich machen, wie beim o-Coronenchinon[6]; doch erfolgt auch dort kein oxydativer Angriff durch PbO auf einen anderen Ring). 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinon ergibt bei dieser Reaktion 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon (XI) und nicht das entsprechende 5-Ring-Monoketon, obwohl der diesem zugrunde liegende Kohlenwasserstoff X beständig ist und, wie früher beschrieben[1], erhalten wird.

Durch Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd in Alkohol entstehen aus α-Diketonen bzw. o-Chinonen unter Aufspaltung zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen glatt die entsprechenden Carbon- bzw. Dicarbonsäuren[7]. Dibenzpyrenchinon gibt bei Zusatz von wenig 3%igem H_2O_2 in viel rascherer Reaktion als beim Kochen mit Alkali unter Luftzutritt das Oxychinon IV. Eine Reaktion ähnlich der des 1,2-Naphthochinons ist hier bei Annahme eines o-Dibenzpyrenchinons nicht möglich, da es die Gruppierung C=C—C=O mit festgelegter C=C-Doppelbindung wie im β-Naphthochinon nicht gibt (alle C=C-Bindungen gehören benzoiden Kernen an); außerdem müßte die Oxygruppe, wie oben nachgewiesen wurde, sodann in 3-Pyrenstellung treten. — Die weitere Einwirkung von viel 30%igem Wasserstoffsuperoxyd führt wieder zur Abbausäure IX.

Eine Benzilsäureumlagerung konnte auch in der Kalischmelze nicht erzielt werden. Selbst bei Temperaturen bis 380° bleibt das Chinon weitgehend unverändert, ein alkalilösliches Reaktionsprodukt wurde nicht erhalten.

Alle diese Befunde sprechen dafür, daß das fragliche Chinon das 1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon (II) ist, also ein amphi-Chinon. Auch

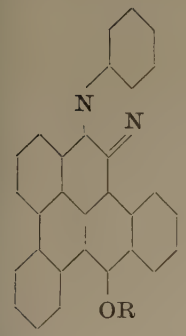
---

[5] *E. Bamberger* und *M. Philip*, Ann. Chem. **240**, 147 (1887), Fußnote S. 167.

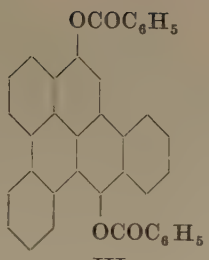
[6] *R. Ott* und *A. Zinke*, Mh. Chem. **84**, 1132 (1953).

[7] *E. Weitz* und *A. Scheffer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2327 (1921). — *E. Weitz*, *H. Schobbert* und *H. Seibert*, ibid. **68**, 1163 (1935). — Ausgenommen ist 1,2-Naphthochinon, da die Gruppierung C=C—C=O leichter reagiert als O=C—C=O, wodurch es zur Bildung von 4-Oxy-1,2-naphthochinon kommt.

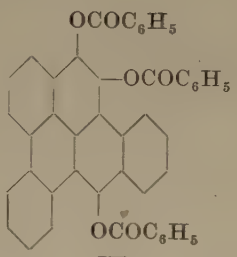
Formelübersicht.



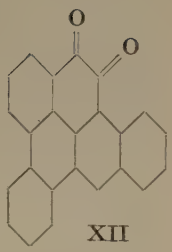
VIII. R = —COC_6H_5
VII. R = H



III



VI



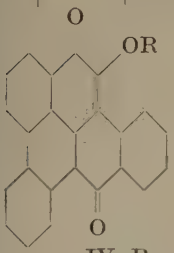
XII

I

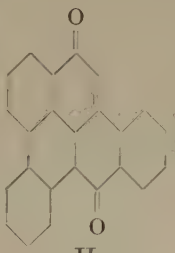
Zn-St. D.

Zn-St. D

Ox.

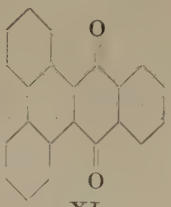


IV. R = H
Va. R = —COC_6H_5
Vb. R = —$COCH_3$



II

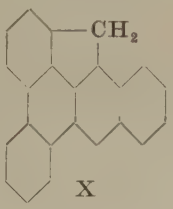
PbO D.



XI

Na-Kalk D.

Na-Kalk D.



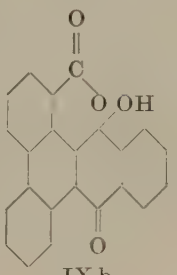
X

Ox.

CuCN Dekarb.

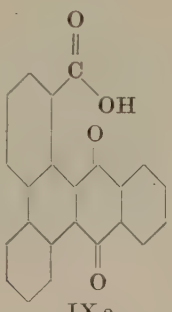
Ox.

Zn-St. D.



IX b

Ox.

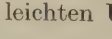


IX a

die Farbe, dunkelgelb bis braungelb, spricht für ein amphi-Chinon, da die o-Chinone durchwegs viel tiefer (meist rot) gefärbt sind. Es zeigt als solches in seinen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit dem amphi-(=2,8-)Chrysenchinon[8], das ebenfalls durch Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung oxydiert wird. Es entsteht auch dort ein blaues Alkalisalz, aus dem das rote Oxy-chrysenchinon erhältlich ist.

Bemerkenswert scheint die Reaktion des 1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinons mit o-Phenylendiamin. Bisher wurde eine Umsetzung mit o-Phenylendiamin unter Phenazinbildung als beweisend für o-Stellung der Carbonyle, bzw. zumindest o-Stellung eines Hydroxyls zu einem Carbonyl-Sauerstoff angesehen. Sie erfolgt hier zwar, wie schon früher[1] beschrieben, nur unter energischeren Bedingungen: Zusammenschmelzen bei etwa 180° bzw. längeres Kochen in Nitrobenzol-Eisessig-Lösung. Daß jedoch nicht die hohe Reaktionstemperatur (eine solche ist übrigens auch bei o-Diketonen z. B. beim Isatin[9] angewandt worden) das Eintreten der Reaktion erzwingt, beweist, daß sie selbst bei 9-stündigem Kochen in dem noch höher siedenden, jedoch eine Oxydation hintanhaltenden Dimethylanilin nicht erfolgt. Die Phenazinbildung könnte hier wohl folgendermaßen verlaufen (Formeln s. S. 627): Im schwach alkalischen Medium des o-Phenylendiamins und durch die Mitwirkung des Luftsauerstoffs bzw. die oxydierende Wirkung des Nitrobenzols tritt eine Reaktion einer NH_2-Gruppe des o-Phenylendiamins an dem besonders reaktionsfähigen C-Atom 6 ein, ähnlich wie 2,8-Chrysenchinon mit Anilin oder Äthylanilin unter Bildung des 8-Oxy-chrysen-chinonanils reagiert[8], worauf der Ringschluß unter Kondensation erfolgt. Ob eine Reaktion zwischen o-Phenylendiamin und anderen amphi-Chinonen mit mindestens einer chinoiden Äthylenbindung, insbesondere 2,8-Chrysenchinon unter Oxyphenazinbildung zu erwarten ist, sollen spätere Versuche zeigen.

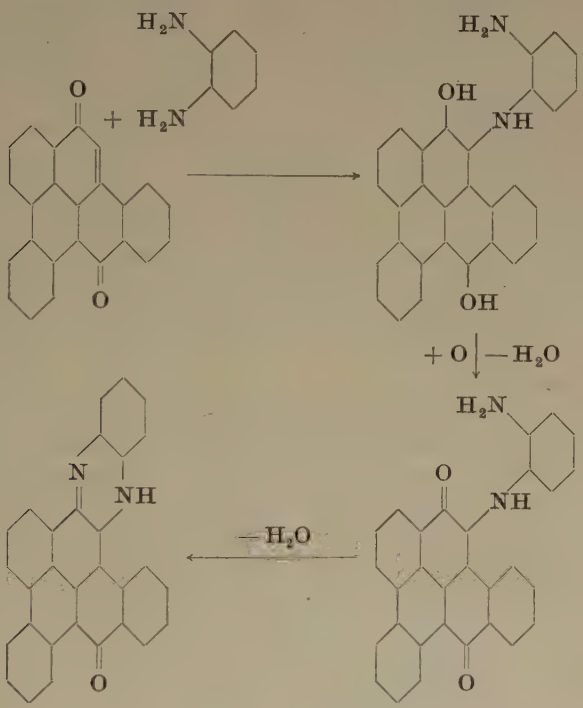
Auch die Reaktion des Chinons mit alkalischem Peroxyd läßt sich aus Formel II zwanglos erklären. Sie enthält eine keinem benzoiden Kern angehörende C=C-Doppelbindung in Konjugation zu einer C=O-Doppelbindung. Eine derartige C=C-Doppelbindung reagiert nach *Weitz* und Mitarbeitern[7] mit alkalischem Peroxyd unter Bildung eines Äthylenoxydderivats O=C—C—C—, das durch starkes Alkali in ein Oxyderivat



verwandelt werden kann. Man könnte demnach auch Formel XIII für die rote Verbindung in Erwägung ziehen. Jedoch würde einzig deren Reaktion mit o-Phenylendiamin die Annahme eines Äthylenoxydringes nahelegen. Diese erfolgt nämlich, im Gegensatz zu der später zu beschreibenden leichten Umsetzung des Benzoylderivats, merkwürdiger-

[8] *E. Beschke* und *F. Diehm*, Ann. Chem. **384**, 173 (1911).
[9] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 483 (1886).

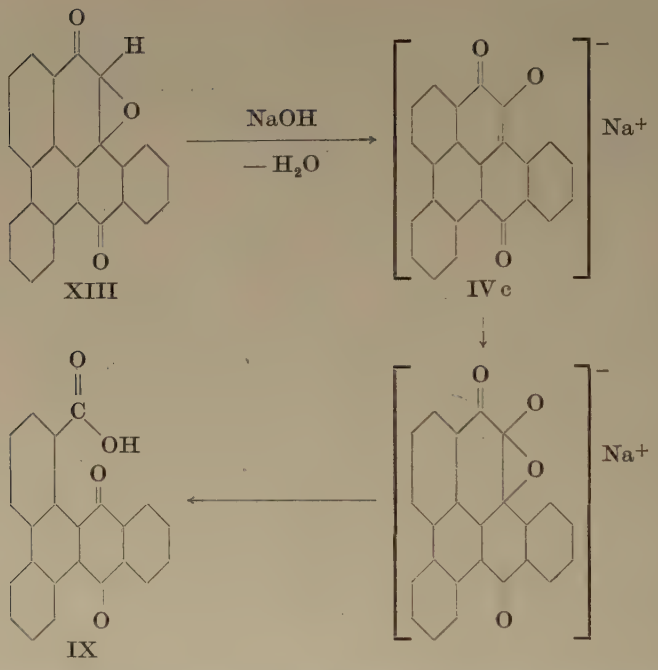
weise ebenso wie beim Chinon II nur durch Zusammenschmelzen bei 180°, zum Unterschied von diesem jedoch nicht in Nitrobenzollösung (eine Oxydation ist hier ja nicht notwendig). Das gesamte übrige Verhalten, insbesondere auch die leichte Acetylierbarkeit durch Essigsäureanhydrid, spricht jedoch gegen diese Annahme.



Durch das weitere Einwirken von starkem Peroxyd auf das in alkalischer Lösung vorhandene Ion IVc kommt es vermutlich unter neuerlicher Reaktion an der Doppelbindung schließlich zur Aufsprengung des Ringes und Bildung der Säure IX.

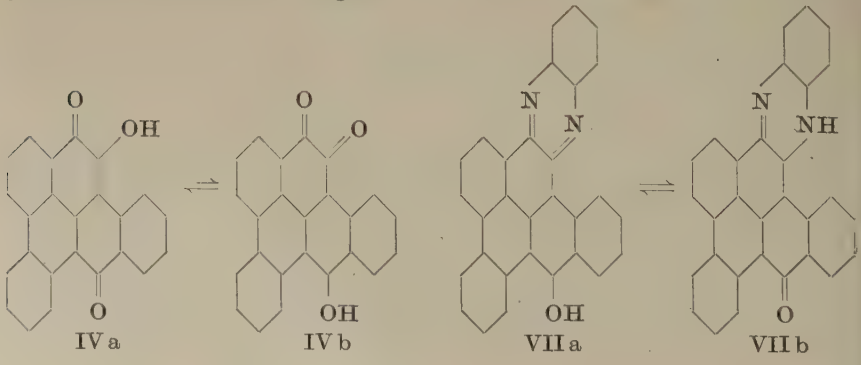
Ähnlich dürften bei der Destillation mit Bleioxyd wohl infolge der besonders reaktionsfähigen Pyren-6-Stelle die *beiden* Pyren-C-Atome 6 und 7 abgesprengt werden, wodurch die Entstehung des stabilen Anthrachinonabkömmlings XI vorgegeben ist, um so mehr, als die Bindungsverhältnisse des Anthrachinons im Chinon II ja schon vorgebildet sind.

Weniger in Übereinstimmung mit Formel II schien erst die Entstehung des Kohlenwasserstoffs X bei der Natronkalkdestillation des Chinons. Doch gibt auch das Oxy-chinon IV, bei dem auf jeden Fall ein Sauerstoffatom an der 3-Stelle sitzen muß, bei der Natronkalkdestillation den Kohlenwasserstoff X. Es ist sogar anzunehmen, daß



auch die Reaktion beim Chinon über das Oxy-chinon führt, denn beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht anfangs dieselbe Blaufärbung der Mischschichte, wie sie das Salz des Oxy-chinons zeigt, das sich beim Verreiben mit Natronkalk bildet. Falls aber der Hydroxylsauerstoff an der 3-Stelle sitzen und dort die Salzbildung erfolgen würde, wäre das Aufsprengen gerade dieses Ringes, der jedoch unversehrt bleibt, zu erwarten.

Wie beim Oxy-chrysenchinon[8] oder den 2-Oxy-1,4-naphthochinonen und wie bei anderen Oxy-phenazinen (Eurhodolen) sind auch hier beim Oxy-dibenzpyrenchinon IV und beim Oxy-dibenzpyrenophenazin VII je 2 tautomere Formeln möglich:



Die Frage, welche von den beiden Formeln bei derartigen Oxychinonen vorzuziehen ist, hat *Beschke*[8] eingehend erörtert: Nach *Willstätter*[10] wirken Chinone mit vollständigem chinoidem Ringsystem stärker oxydierend als solche, in denen eine oder gar beide chinoide Äthylenbindungen einem benzoiden Ring angehören. Auf Grund der Überlegung, daß bei einer Verbindung, die zwei verschiedene chinoide Systeme auszubilden vermag, jene Form vorliegen müsse, welche die geringere Oxydationskraft besitzt, kommt *Beschke*[8] zu dem Schluß, daß das Oxy-chrysenchinon ein 8-substituiertes o-Chrysenchinon ist. Diese Annahme konnte er experimentell bestätigen. Zum selben Endergebnis kommen *L. F. Fieser* und *E. Dietz*[11] auf Grund von Redox-Potentialmessungen. Jedoch finden sie das Redoxpotential von o-Chrysenchinon *höher* als von amphi-Chrysenchinon. Danach ist die Tatsache, daß das Oxy-chrysenchinon in der o-Form vorliegt, eine unerklärbare Ausnahme von jenem, von *L. F. Fieser*[12] ebenfalls durch Redox-Potentialmessungen weiter ausgearbeiteten generellen Prinzip, daß eine Verbindung vorwiegend in jener tautomeren Form existieren muß, die das niedrigere Redoxpotential besitzt.

Den Überlegungen *Beschkes* folgend, wäre für das Oxy-dibenzpyrenchinon Formel IVb anzunehmen. Dagegen sprechen jedoch experimentelle Befunde: Das Benzoylderivat des Oxy-dibenzpyrenchinons reagiert sehr leicht (sogar in Gegensatz zum Oxy-dibenzpyrenchinon selbst) mit o-Phenylendiamin fast quantitativ unter Bildung des unsubstituierten Azins VII. Durch Zusammenschmelzen der Dibenzoylverbindung III des Dibenzpyrenhydrochinons und des Tribenzoylderivats VI des Oxydibenzpyrenhydrochinons mit o-Phenylendiamin bei 180° — wie beim Chinon und Oxychinon selbst — läßt sich ebenfalls eine Reaktion erzwingen. Hierbei konnte auf chromatographischem Wege neben unsubstituiertem Azin (wohl infolge der hohen Temperatur, wie vielleicht auch des Reaktionsmechanismus, wie teilweise auch durch das Chromatographieren, wovon später berichtet werden soll) auch ein Benzoylderivat des Azins isoliert werden, das sich identisch erwies mit dem durch Benzoylieren des Azins erhaltenen. Diese Befunde sprechen dafür, daß dem Benzoylderivat des Oxychinons die Formel Va zukommt. Es küpt orangefarben wie das Chinon II. Auch die gelbe Farbe des Benzoyl- wie des Acetylderivats Va bzw. Vb (im Gegensatz zur roten der entsprechenden Oxychrysenderivate) deutet auf deren amphi-chinoide Struktur. Da diese Derivate einerseits aus stark alkalischem, anderseits aus neutralem Medium erhalten werden, ist zu schließen, daß auch das

[10] *R. Willstätter* und *J. Parnas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1406 (1907).
[11] J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1128 (1931).
[12] J. Amer. Chem. Soc. **50**, 439 (1928). — Vgl. auch *K. Wallenfels* und *W. Möhle*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 924 (1943).

Oxychinon selbst über einen weiten pH-Bereich vorwiegend in der amphi-chinoiden Form IVa vorliegt und somit als 6-Oxy-1,2-4,5-dibenzpyren-3,7-chinon zu bezeichnen ist. Seine rote Farbe könnte wohl aus der — im Gegensatz zu den Acylderivaten — hier möglichen Protomerie gedeutet werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten des Oxydibenzpyrenchinons im Vergleich zu dem sonst so ähnlichen Oxychrysenchinon wäre, neben den vom Normalfall abweichenden Beobachtungen *Fiesers*[11] am Oxychrysenchinon, ein weiterer Hinweis auf die nicht so klar liegenden Verhältnisse bei den o-Oxy-amphi-chinonen. Eine Deutung für dieses unterschiedliche Verhalten ließe folgende Betrachtung zu: Nach *O. Dimroth* und *B. Kerkovius*[13] sind p-Chinone im allgemeinen stabiler als o-Chinone. Diese qualitative Aussage hat später *Fieser*[12] durch eingehende Untersuchung der Redoxpotentiale gestützt. Die amphi-Chinone gleichen nun in ihrer Struktur und ihren Reaktionen weitgehend den p-Chinonen, wie auch die oben beschriebenen Befunde zeigen. Bei den genannten beiden Oxy-amphi-chinonen könnte nun eine Konkurrenz der beiden Tendenzen — der größeren Stabilität der p-Chinone und der geringeren Oxydationskraft der Chinone mit weniger Äthylen-Doppelbindungen — angenommen werden, die beim Oxydibenzpyrenchinon, das im Gegensatz zum Oxychrysenchinon in der amphi-Form nur mehr eine Äthylen-Doppelbindung besitzt, zur Bevorzugung der letzteren führt.

Die Identität der Reaktionsprodukte aus dem Dibenzoyldibenzpyrenhydrochinon III bzw. dem Tribenzoyldibenzpyrenoxyhydrochinon VI und o-Phenylendiamin mit dem einheitlich erhältlichen Benzoylierungsprodukt des Oxyphenazins VII läßt den Schluß zu, daß bei letzterem die Benzoylgruppe ausschließlich an das Sauerstoffatom getreten ist, ganz entsprechend dem Verhalten des Oxychrysophenazins[8]. Das Oxydibenzpyrenophenazin liegt somit wohl vorwiegend — zumindest im stark alkalischen Bereich, in dem die Benzoylierung stattfindet — in der tautomeren Form VIIa vor. Von ihm ist ein entsprechendes Natriumsalz in violetten Nadeln erhältlich.

Die Entstehung des Benzoylderivats VIII des Azins aus dem Dibenzoyl-dibenzpyren-hydrochinon und o-Phenylendiamin ist außerdem eine weitere Stütze für die amphi-chinoide Formulierung des Dibenzpyrenchinons. Durch alle diese Befunde erscheint die Struktur des 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinons als 3,7- (bzw. amphi-)Chinon wohl gesichert. Ein Farbenspiel in alkohol. Lauge[14] läßt somit nicht absolut auf o-Stellung

[13] Ann. Chem. **399**, 36 (1913).

[14] Diese Reaktion, die von *Bamberger*[3] vor 70 Jahren auf Grund der damals ja nur verhältnismäßig geringen Zahl der bekannten Chinone als

der Carbonyle schließen. Denn auch die alkoholisch-alkalische Lösung des 2,8-Chrysenchinons zeigt einen Übergang von Braungelb nach Blau beim Schütteln mit Luft[8] ähnlich wie die des Dibenzpyrenchinons von Rotbraun nach Blau. (Ob der Vorgang bei ersterem ebenfalls mehrmals zu wiederholen ist, wird l. c.[8] nicht angegeben.) Bei den von *Bamberger* damals angeführten o-Chinonen erfolgt zwar der Farbwechsel durchwegs von Dunkelrot nach farblos. Jedoch zeigt auch das inzwischen bekanntgewordene o-Coronenchinon[16] eine abweichende Verfärbung, nämlich von Gelb nach Violett.

Das Entstehen eines 3,7-Chinons bei der Oxydation eines Pyrenabkömmlings ist hier erstmalig festzustellen. Alle bisher bekannten Benzologen des Pyrens ergeben, soweit sie daraufhin untersucht sind, bei der Oxydation, wie das Pyren selbst, ein 3,8- oder 3,10-Chinon bzw., so es die angegliederten Ringe erlauben, beide nebeneinander. Obwohl beim 1,2-4,5-Dibenzpyren sowohl die Bildung eines 3,8- als auch eines 3,10-Chinons möglich ist, wurde keines von beiden unter den Oxydationsprodukten gefunden. Dieser Oxydationsverlauf ist um so auffallender, als das 1,2-4,5(= 3,4-6,7)-Dibenzpyren in seinem UV-Absorptionsspektrum[17] eine weitgehende Übereinstimmung mit dem 3,4-Benzpyren zeigt, das ebenfalls zum 3,8- und 3,10-Chinon nebeneinander oxydiert wird. Der in 6,7(= 1,2)-Stellung angeführte weitere Benzolring verändert sogar merkwürdigerweise den Gesamtelektronenaufbau nur unwesentlich, wie die Untersuchungen von *Berndt* und *Schauenstein*[17] zeigen. Da aber die Elektronenkonfiguration maßgebend für das chemische Verhalten ist, ergibt sich hier eine vorläufig nicht erklärbare Unstimmigkeit. Die bisher vorliegenden Befunde reichen jedoch nicht aus, um weitergehende Schlüsse zu ziehen. Da für eine zweckmäßige Nomenklatur wohl vor allem das chemische Verhalten einer Verbindung maßgebend sein sollte, worauf *A. Zinke* und *R. Ott*[2] schon früher einmal hingewiesen haben, wäre die Frage aufzuwerfen, ob der Kohlenwasserstoff I überhaupt als ein Pyrenabkömmling zu bezeichnen ist.

Schließlich sei noch eine Erscheinung mitgeteilt, die beim Chromatographieren des Benzoylderivats des Oxyphenazins beobachtet wurde und die auch in anderen Fällen, in denen Acylderivate von ihren Stammsubstanzen durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd getrennt wurden, eine Rolle gespielt haben könnten. Beim Verweilen bzw. Durchwandern des Benzoylderivats in der bzw. durch die Aluminiumoxydsäule

---

charakteristisch für o-Chinone angesehen wurde, wird jedoch auch in der neueren Literatur[15] als solche angeführt.

[15] *H. Meyer*, siehe Fußnote 4. — *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Bd., S. 794. Leipzig: Verlag G. Thieme. 1930.

[16] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952).

[17] *W. Berndt* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

tritt Verseifung ein. Dabei ist der Effekt nicht nur an dem im Handel befindlichen, stark alkalischen Al_2O_3, stand. n. *Brockmann (Merck* oder *Riedel de Haën)* zu beobachten, sondern ebenso, wenn auch etwas schwächer, an nach *E. Hardegger, L. Ruzicka* und *E. Tagmann*[18] neutralisierten Präparaten oder dem im Handel erhältlichen Al_2O_3 „*Woelm*" *alkalifrei (annähernd neutral)*. Vor allem maßgebend für die Vollständigkeit der Spaltung ist die Verweilzeit am Aluminiumoxyd und im Zusammenhang damit seine Aktivitätsstufe und das Lösungsmittel. So gelingt es bei raschem Durchsaugen der Benzollösung durch ein wenig aktives, neutrales Al_2O_3 (Akt.-Stufe IV bis V) das Benzoylderivat fast vollständig in den Durchlauf zu bringen, während es an Al_2O_3 Akt.-Stufe I als gelbe Zone festgehalten wird, die sich beim Nachwaschen mit Benzol und langsamem Abwärtswandern zusehends von oben nach unten in eine blaue Zone am alkalischen bzw. in eine rote am neutralen Al_2O_3 verwandelt. Aus diesem kann durch Eluieren mit Benzol-Methanol das Oxyphenazin erhalten werden. Im ersteren Fall ist noch ein Zusatz von Eisessig oder einer Säure notwendig, um das als blaues Farbsalz gebundene Oxyphenazin ablösen zu können.

Ähnliche Beobachtungen machte *W. Trappe*[19] bei den Fettsäuretriglyceriden, die durch Aluminiumoxyd stand. n. *Brockmann (Merck)* verseift werden, wobei die Fettsäuren in der Säule festgehalten werden. Wie meine Versuche mit neutralem Al_2O_3 zeigen, dürfte nicht das anhaftende Alkali für die Verseifung verantwortlich sein, sondern das Al_2O_3 selbst. Die geringen zur Verfügung stehenden Mengen der Substanzen ließen jedoch bisher keine nähere Untersuchung dieser Vorgänge zu. Die Frage, ob diese Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung und Verwendbarkeit zur Esterspaltung z. B. auch für analytische Zwecke ist, soll Gegenstand späterer Untersuchungen sein.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *E. Wiesenberger, M. Sobotka* und *R. Kretz.*

1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon II.

II wurde 1. wie früher beschrieben[1, 20], gewonnen, 2. auch durch Oxydation in Nitrobenzol-Eisessig-Lösung mit Natriumbichromat[21]; doch wird auch hierbei in etwa demselben Maße zur Säure weiteroxydiert. Das Chinon wurde schließlich in warmer Xylollösung (zur Erhöhung der Löslichkeit

[18] Helv. Chim. Acta **26**, 2205 (1943).

[19] Biochem. Z. **306**, 323 (1940); **307**, 99 (1940).

[20] *B. Schiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938). — *A. Zinke, F. Bossert* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

[21] Diese Methode erwies sich bei anderen schwer löslichen, kondensierten Ringsystemen als vorteilhaft. *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952). — *A. Zinke* und *L. Ammerer*, Mh. Chem. **84**, 422 (1953).

auf etwa 100° gehalten) mittels einer elektrisch auf dieselbe Temperatur erwärmte Säule von Al_2O_3 (st. n. *Br.* I) chromatographisch gereinigt und so in dunkelgelben Nadeln erhalten, deren Schmp. etwas höher, als früher angegeben, gefunden wurde, nämlich bei 294° (korr.).

Versetzt man die heiße alkohol. Suspension des Chinons mit einem Tropfen Lauge, geht es teilweise rotbraun in Lösung. Beim Schütteln mit Luft tritt Verfärbung in Blaugrün bis Blau ein. Bei neuerlichem Erwärmen wieder rotbraune Färbung. Der Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen, bis schließlich die blaue Farbe bleibt.

6-Oxy-1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon IV.

Die siedende Suspension von 0,2 g fein gepulvertem Chinon II in 60 ccm Alkohol wird mit 0,2 g NaOH oder besser KOH, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt. Das Sieden am Wasserbad setzt man so lange unter Luftzutritt fort, bis das Chinon völlig gelöst und die Lösung rein dunkelblau ist. Durch zeitweiligen, tropfenweisen Zusatz von 3%igem H_2O_2 kann die Reaktion beschleunigt werden. Die heiße Lösung wird mit verd. HCl angesäuert, wobei sich das Oxychinon in gallertartigen, roten Flocken abscheidet. Verdünnen mit Wasser, Absitzen am Wasserbad und Absaugen ergibt etwa 0,2 g Rohprodukt. Durch abwechselndes Umkristallisieren aus Benzol und Xylol seidenglänzende, karminrote Nadeln, Schmp. 279° (korr.), nach schwachem Sintern bei 276°. (Die erhitzten Teile der Glaswandung des Schmp.-Röhrchens werden dabei stets durch anhaftende Substanzspuren blau gefärbt, vermutlich durch das Alkali des Glases.)

Konz. H_2SO_4 löst erst mit violettstichig, dann rein blauer Farbe, beim Erwärmen rotviolett (wie Chinon II), wäßr. Lauge unter Blaufärbung der Substanz kalt nicht, heiß kaum mit bläulicher Farbe. Die Küpe ist orangefarben, beim Schütteln mit Luft wird das Natriumsalz in blauen Kristallen abgeschieden. Eisessig und Benzol lösen kalt kaum, heiß ziemlich, Toluol und Xylol gut, Nitrobenzol schon kalt leicht, Alkohol auch heiß kaum.

$C_{24}H_{12}O_3$. Ber. C 82,75, H 3,47, MG 348,34.
Gef. C 82,45, 82,65, H 3,40, 3,50, MG 327.

Natrium- bzw. Kaliumsalz IVc: Dieses scheidet sich aus der obigen heißen blauen Alkohollösung beim Erkalten in tiefdunkelblauen Nadeln ab. Ausbeute etwa 0,2 g. Sie sind in heißem Wasser wenig, in Alkohol und Aceton leicht mit dunkelblauer, in Nitrobenzol mit grüner Farbe löslich, in Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich; Eisessig verfärbt sofort rot, aus der heißen Lösung kristallisiert das Oxychinon.

Monobenzoylderivat Va: 0,1 g Oxychinon IV wurden in 2 ccm heißem Benzoylchlorid gelöst, $^1/_2$ Std. gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit 15 ccm 20%iger Natronlauge geschüttelt, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden war. Die abgeschiedenen, dunkelgelben Flocken wurden isoliert und mehrmals aus Benzol-Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Dunkelgoldgelbe rechteckige Plättchen, Schmp. 269,5 bis 270° (Röhrchenwandung wie oben dunkelblau).

Konz. H_2SO_4 löst violett; die Farbe geht beim Stehen in Reinblau (Verseifung?), beim Erwärmen in Rotviolett über. Auch heiße NaOH löst nicht. Es küpt orangefarben, beim Schütteln mit Luft werden, wohl infolge gleichzeitiger Verseifung, blaue Flocken abgeschieden. Benzol löst leicht, Alkohol und Aceton kalt und heiß wenig, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff kalt wenig, heiß leicht.

$C_{31}H_{16}O_4$ (452,44). Ber. C 82,29, H 3,56.
Gef. C 82,51, H 3,72.

Monoacetylderivat Vb: Beim Kochen des Oxychinons in Essigsäureanhydrid geht dieses bald mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich dunkelgoldgelbe Nadeln schon sehr rein ab, die aus Eisessig oder Benzol-Alkohol umkristallisiert werden können. Schmp. 240 bis 242° (*Kofler*, Mikroheiztisch; aus der Schmelze kristallisieren, besonders bei sehr langsamem Erhitzen, rote Nadeln, die erst bei 270 bis 275° wieder schmelzen. [Oxychinon!] Auch hier Blaufärbung der umliegenden Teile des Objektträgers und Deckglases.) Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 wie Benzoylderivat.

Tribenzoylderivat des Oxyhydrochinons VI: 0,15 g fein gepulvertes Oxychinon wurden in 60 ccm 5%iger wäßr. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbad unter Durchleiten eines H_2-Stromes mit 0,6 g Natriumhydrosulfit verküpt. Die abgekühlte rote Küpe wurde mit 4 ccm Benzoylchlorid, in kleinen Anteilen zugefügt, geschüttelt, wobei sich die Benzoylverbindung in gelben Flocken abscheidet. Diese wurden mit Wasser mehrmals ausgekocht und abwechselnd aus Xylol-Alkohol und Nitrobenzol-Alkohol umkristallisiert. Feine gelblichweiße Nädelchen, Schmp. 324,5° (korr.) unter Dunkelfärbung, nach Bräunung ab 318°.

Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 geht in der Kälte über Rosa mit schwacher blauer Fluoreszenz nach Blau (Verseifung?), beim Erwärmen wird sie Rotviolett. Alkohol. NaOH löst kalt nicht, bei längerem Erhitzen blau unter Verseifung. Nitrobenzol, Cyclohexanon lösen sehr leicht, Xylol in der Siedehitze leicht, aber auch kalt gut, Eisessig, Essigester, Aceton heiß wenig, kalt kaum.

$C_{45}H_{26}O_6$ (662,66). Ber. C 81,56, H 3,95.
Gef. C 81,97, 81,99, H 4,12, 4,06.

Zinkstaubdestillation des Oxychinons IV.

0,07 g IV wurden in der üblichen Weise im H_2-Strom über Zinkbimsstein destilliert. Hellgelbes, kristallines Destillat; aus Benzol umkristallisiert blaßgelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit reinem 1,2-4,5-Dibenzpyren, dem sie auch in allen ihren Eigenschaften gleichen, 241 bis 242°.

Natronkalkdestillation des Oxychinons IV.

Sie erfolgte in der gleichen Art wie beim Chinon II[1] mit 0,13 g Oxychinon IV. Das hell- bis bräunlichgelbe Sublimat wurde, in Benzol gelöst, an einer Al_2O_3-Säule (st. n. *Br.*) chromatographisch gereinigt und aus Benzol umkristallisiert. Gelblichweiße Nadeln, Schmp. 221 bis 222° (korr.), die mit einem bei der Natronkalkdestillation des Chinons II erhaltenen Produkt in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen. Mischschmp. mit diesem 221 bis 222° (korr.).

Oxydation des Oxychinons IV mit Natriumbichromat.

0,1 g fein zerriebenes Oxychinon wurden in 6 ccm Eisessig mit 0,4 g $Na_2Cr_2O_7$ zum Sieden erhitzt, bis die Lösung orangegelb wurde (10 bis 20 Min.). Durch Zufügen von heißem Wasser wurden hellgelbe Flocken abgeschieden, die aus etwa 100 ccm heißer 0,1 n NaOH umgefällt wurden. Das aus Aceton umkristallisierte Reaktionsprodukt gleicht in allen seinen Eigenschaften der früher beschriebenen[1] Säure IX.

Bleioxyddestillation des Dibenzpyrenchinons II.

Die innige Mischung von 0,1 g Chinon II mit 0,75 g PbO wurde in einem Schiffchen mit PbO bedeckt und so in einem Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Luft erhitzt. Das gelbe Destillat wurde in wenig Benzol gelöst und durch eine 6 × 0,7-cm-Säule von Al_2O_3 (st. n. *Br.*, Akt. St. I) geschickt; die gelbe Hauptzone wurde mit Benzol durchgewaschen und getrennt aufgefangen. Nach Entfernen des Benzols im Vak. und Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, feine, zu Ballen verfilzte Nadeln, Schmp. 183 bis 184° (korr.). Sie gleichen in allen ihren Eigenschaften dem bei der Decarboxylierung der Säure IX erhaltenen 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon XI. Mischschmp. mit diesem ebenfalls 183 bis 184°.

Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd auf das Chinon II.

Zur siedenden Suspension von 0,1 g Chinon II in 30 ccm Alkohol werden 0,1 g KOH und anteilweise soviel 30%iges H_2O_2 (etwa 12 ccm) zugefügt, bis die Lösung über Blau, Braun und Rot schließlich dunkelgelb wird (Reaktionszeit etwa $^1/_2$ Std.). Nach Verdünnen mit 30 ccm Wasser wurde der Alkohol weggekocht und mit HCl angesäuert, worauf sich hellgelbe Nadeln abschieden; sie sind mit der Säure IX identisch.

3-Oxy-1,2-4,5-Dibenzpyrenophenazin VII.

a) *Durch Kondensation des Chinons II mit o-Phenylendiamin:* Die Darstellung erfolgte wie früher[1] beschrieben. Folgende kleine Abänderungen führen zu reineren Produkten und besseren Ausbeuten: 0,1 g Chinon mit 0,05 g o-Phenylendiamin 1 Std. auf 180° erhitzt, das schwarzbraune Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser ausgekocht, ergibt 0,12 g Rohprodukt. Nach Vorreinigen aus Nitrobenzol läßt es sich aus Xylol oder viel Benzol umkristallisieren und wird daraus in prächtigen, roten, oft merkwürdig spiral- oder S-förmig gekrümmten Nadeln erhalten. Schmp. wie früher[1] 284° (korr.).

$C_{30}H_{16}N_2O$ (420,44). Ber. C 85,70, H 3,84, N 6,66,
Gef. C 85,09, 84,97, H 3,88, 3,95, N 6,84[22], 6,86.

Zu den Eigenschaften ist zu ergänzen: Die Lösungen in Benzolkohlenwasserstoffen sind gelbgrün mit starker grüner Fluoreszenz, die Kristallisation erfolgt daraus nur sehr zögernd. Es geht in wäßr. heißer NaOH durch Küpensalz über Braunviolett mit orangeroter Farbe in Lösung, aus der Küpe fällt beim Schütteln mit Luft in violetten, lanzettförmigen Nadeln das

Natriumsalz: Dieses kann auch erhalten werden, indem man das Oxyphenazin in Alkohol oder Aceton, welchen etwas 2 n wäßr. NaOH zugefügt ist, löst und aus der tiefgrünen warmen Lösung durch Zusatz von Wasser die violetten Nadeln abscheidet. In heißem Wasser sind sie nur sehr wenig mit grünlicher Farbe löslich.

Benzoylderivat VIII: Es scheidet sich beim Schütteln der Suspension des fein gepulverten Natriumsalzes in Natronlauge mit Benzoylchlorid in gelbgrünen Flocken ab. Reiner, nämlich direkt in goldgelben, rhombischen Plättchen, wird es beim Schütteln der grünen, mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Acetonlösung mit Benzoylchlorid erhalten. Auch das bei der Kondensation anfallende Rohprodukt des Oxyphenazins läßt sich direkt zu seiner Darstellung verwenden. Es wurde mit einem Gemisch von Aceton und 2 n NaOH ausgezogen und die Lösung mit Benzoylchlorid ge-

[22] Dieser Wert wurde aus der II. Mitt.[1] dieser Reihe übernommen.

schüttelt. Die hierbei erhaltenen dunkelbraunen Kristalle (0,09 g) wurden in Benzollösung rasch durch eine Al_2O_3-Säule 30 × 10 mm (neutralisiert, st. n. *Br.*, *Riedel de Haën*, Akt. St. IV bis V) gesaugt. Es wurde mit Benzol nachgewaschen, bis sich die gesamte gelbe Zone, soweit sie sich nicht an der Säule veränderte, im Filtrat befand. Dieses wurde eingeengt und mit Alkohol die Benzoylverbindung in gelben, rhombischen Plättchen abgeschieden. Umkristallisieren aus Nitrobenzol-Eisessig, Benzol bzw. Xylol, eventuell unter Alkoholzusatz. Gelbe, rhombische Plättchen bis dunkelgelbe, derbe Prismen, bisweilen vermischt mit hellgelben Nadeln, die jedoch alle denselben Schmp. und Mischschmp. von 303°, nach Sintern bei 301° (*Kofler*, Mikroheiztisch), zeigen.

Konz. H_2SO_4 löst gelbgrün, Nitrobenzol und Benzolkohlenwasserstoffe leicht, Aceton und Alkohol wenig mit dunkelgoldgelber Farbe.

$C_{37}H_{20}N_2O_2$ (524,55). Ber. C 84,72, H 3,84, N 5,34.
Gef. C 84,86, H 3,96, N 5,21.

b) *Durch Kondensation des Oxychinons IV mit o-Phenylendiamin:* Reaktion und Reinigung wie unter a. Das Produkt ist in allen seinen Eigenschaften mit dem bei a erhaltenen identisch.

c) *Durch Umsetzen des Benzoylderivats Va des Oxychinons mit o-Phenylendiamin:* 0,07 g Va wurden in etwa 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und die orangegelbe heiße Lösung mit einer kaltgesättigten alkohol. Lösung von 0,07 g o-Phenylendiamin versetzt. Die Lösung färbte sich grüngelb, wobei sich zunehmend dunkelrote Nadeln abschieden. Es wurde noch 10 Min. am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten das schon sehr reine Reaktionsprodukt abgesaugt. Schmp. 284°, Mischschmp. mit einem nach a erhaltenen Produkt ebenfalls bei 284°. Beide Substanzen gleichen sich in allen ihren Eigenschaften. Zur Analyse wurde noch 3mal abwechselnd aus Benzol und Xylol umkristallisiert.

$C_{30}H_{16}N_2O$ (420,44). Ber. C 85,70, H 3,84, N 6,66.
Gef. C 85,90, H 3,76, N 6,83.

Reaktion des Dibenzoylderivats des Hydrochinons (III) bzw. des Tribenzoylderivats des Oxyhydrochinons (VI) mit o-Phenylendiamin.

0,08 g III[23] bzw. VI und 0,05 g o-Phenylendiamin wurden 1 Std. auf 180° erhitzt und das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht. Dessen trockene Benzollösung wurde jeweils durch eine Al_2O_3-Säule 50 × 5 mm (neutralisiert, st. n. *Br.*, *Riedel de Haën*, Akt. St. IV bis V) geschickt und mit Benzol nachgewaschen, bis sich die gelbe Zone jeweils im Filtrat befand, während in der Säule je eine dunkle schmutzigbraune und eine rote zurückblieben. Aus der roten Zone ließ sich mit Benzol und Methanol in beiden Fällen eine Substanz isolieren, die sich mit dem Oxydibenzpyrenophenazin VII als identisch erwies. Aus den beiden gelben Filtraten wurden jeweils wenig gelbe Plättchen und Nadeln erhalten, die mit dem vorhin beschriebenen Benzoylderivat VIII des Oxyphenazins in ihren Eigenschaften gleich sind. Schmp. 300° *(Kofler)*, Mischschmp. mit dem vorhin unter a dargestellten 301° *(Kofler)*.

Meinem hochverehrten Lehrer und Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* danke ich für die Anregungen zu dieser Arbeit und für die Überlassung des Themas.

[23] Darstellung nach *A. Zinke* und Mitarb.[20].

Ein Absorptionseffekt im UV-Spektrum hitzedenaturierter Serumproteine.

Von

E. Schauenstein, H. Bayzer und K. Kronegger.

Aus dem Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1955.)

Die Hitzedenaturierung von Serumalbumin und γ-Globulin läßt sich sowohl an entsprechend verdünnten wäßrigen Lösungen als auch an optisch klaren Filmpräparaten spektral einwandfrei feststellen: Verglichen mit dem Spektrum der nativen Proteine, weist das der hitzedenaturierten Proteine in den Gebieten von 2500, 3000 und 4000 ν' eine sehr erhebliche Mehrabsorption auf, die als praktisch reine Konsumtivabsorption anzusprechen ist.

Es handelt sich hier sicherlich um die gleiche Absorption, die bisher im Spektrum vieler Proteine als sogenannte „Zusatzabsorption" festgestellt und speziell der H-gebundenen Peptidgruppe zugeordnet werden konnte.

Dieser Deutung zufolge läßt der mitgeteilte Spektraleffekt den Schluß zu, daß die Hitzedenaturierung unter Ausbildung zwischenmolekularer interpeptidischer Wasserstoffbrücken zu einer Aggregation der Teilchen führt. Dieser lediglich aus dem UV-Spektrum abzuleitende Schluß entspricht durchaus den heutigen, mit völlig anderen Untersuchungsmethoden gewonnenen Vorstellungen über die Hitzedenaturierung korpuskularer Eiweißstoffe.

In einer Reihe vorangegangener Untersuchungen[1] hat der eine von uns über das Auftreten einer bisher nicht beachteten, rein konsumptiven

[1] *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 820, 843 (1949). — *E. Schauenstein* und *O. Kratky*, Z. Naturforsch. **5** b, 281 (1950). — *E. Schauenstein*, Melliand Textilber. **33**, 591 (1952). — *O. Kratky* und *E. Schauenstein* in Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 179, herausgegeben von *H. A. Stuart*. Springer-Verlag. 1955.

Absorptionskomponente im UV-Spektrum von Proteinen bei zirka 2500, 3000 und 4000 mm^{-1} berichtet, die sich der reinen Aminosäureabsorption (meist Tyrosin und Tryptophan) additiv überlagert und nach allen bisherigen Befunden speziell den H-gebundenen Peptidgruppen zuzuordnen ist.

Hierbei scheint eine gewisse Mindestgröße der peptidischen H-Brückensysteme eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten des ultravioletten Spektraleffektes zu sein, worauf auch *Wirtz*[2] auf Grund von theoretischen Überlegungen hingewiesen hat.

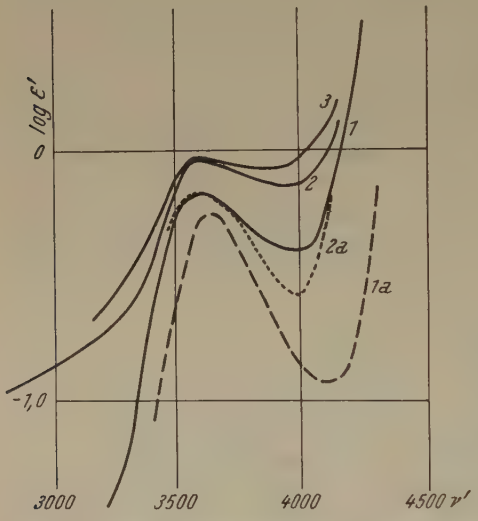


Abb. 1. Kurve *1*: Rinderserumalbumin, 0,05% in 0,1% NaCl, nativ. Kurve *1a*: Reine Tyrosin-Tryptophanabsorption des Serumalbumins. Kurve *2*: Lösung, wie unter *1* beschrieben, im Wasserbad bei 78° 30 Min. denaturiert, bei Zimmertemp. aufgenommen. Kurve *2a*: Zwischenstadium. Kurve *3*: Lösung, wie unter *1* beschrieben, in Heizküvette bei zirka 100° aufgenommen.

Die experimentelle Feststellung der Zusatzabsorption und ihre Interpretation führen unter anderem zu der Erwartung, daß diese Absorption durch alle äußeren, chemischen oder mechanischen Eingriffe, die eine Änderung der interpeptidischen Wasserstoffbrükken bewirken, entsprechend beeinflußt werden müsse. Diese Erwartung konnte bereits bei der hydrolytischen Spaltung[1,3], Hitzeschrumpfung[4], Polymerisation[5,6] und mechanischen Deformation[6–8] einer Anzahl von Proteinen experimentell eindeutig bestätigt werden.

Im Rahmen der hiermit umrissenen Problemstellung erschien uns auch die Hitzedenaturierung korpuskularer Eiweißkörper von besonderem Interesse, bei der es nach der heute allgemein vertretenen Ansicht zu einer Assoziation der Partikel kommt[9] und sich die chemischen,

[2] *K. Wirtz*, Z. Elektrochem. **54**, 47 (1950).
[3] *E. Schauenstein* und *D. Stanke*, Makromolek. Chem. **8**, 7 (1951).
[4] *E. Schauenstein* und *D. Stanke*, ibid. **5**, 262 (1951).
[5] *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Faraday Soc. Discuss. **1951**, Nr. 11.
[6] *P. Czokan* und *K. Laki*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 278 (1942). — *E. Schauenstein* und *M. Hochenegger*, Z. Naturforsch. **8** b, 473 (1953).
[7] *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Mh. Chem. **78**, 174 (1947). — *E. Schauenstein* und *J. Fixl*, ibid. **81**, 1129 (1950). — *E. Schauenstein*, *J. Fixl* und *O. Kratky*, ibid. **80**, 144 (1949).
[8] *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Z. Elektrochem. **55**, 626 (1951).
[9] *M. Levy* und *R. Warner*, J. Physic. Chem. **58**, 106 (1954).

physikalischen und biologischen Proteineigenschaften in charakteristischer Weise ändern.

Die verhältnismäßig leicht — etwa durch pH-Verschiebungen — erzielbare Reversibilität der Hitzedenaturierung[10] läßt vermuten, daß hierbei, etwa wie bei der Fibrinbildung aus dem Fibrinogen, Nebenvalenzbindungen die entscheidende Rolle übernehmen.

Es leuchtet ein, daß die Peptid-Zusatzabsorption nun ein neues Kriterium dafür bietet, ob sich bei der Hitzedenaturierung auch die interpeptidischen Wasserstoffbrücken betätigen.

Wir verwendeten für unsere Aufnahmen Reinstpräparate von menschlichem γ-Globulin und Rinderserumalbumin der *Behring*-Werke/Marburg.

Die Abb. 1 und 3 bringen in den Kurven *1* die in wäßr. Lösung aufgenommenen Spektren der beiden Proteine. Das pH betrug beim γ-Globulin 5,74, beim Albumin 6,15.

Zum Vergleich sind in den Abb. 1 und 3 auch die reinen Aminosäureabsorptionen (hier lediglich Tyrosin und Tryptophan als einzige, praktisch ins Gewicht fallende Chromophore) eingezeichnet, wobei die chemisch ermittelten Prozentgehalte als Grundlage für die Berechnung der Extinktionshöhe dienten.

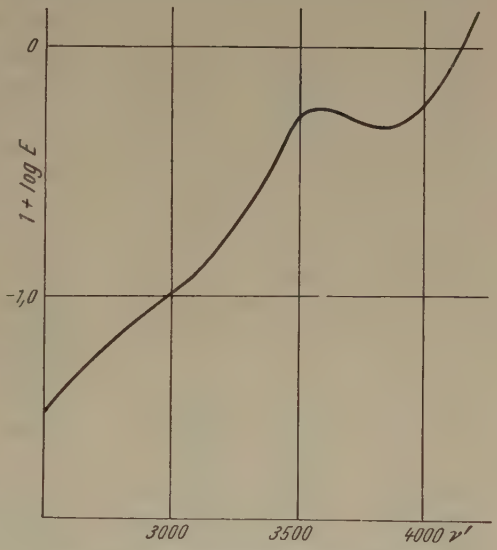


Abb. 2. Film aus Rinderserumalbumin, trocken hitzedenaturiert.

Man erkennt, daß im Spektrum beider Proteine bereits im nativen Zustand eine deutliche Zusatzabsorption vorhanden ist, die beim Albumin wesentlich stärker ist als beim Globulin. Dies läßt auf bisher nicht bekannte Unterschiede im Vernetzungszustand durch interpeptidische H-Brücken in den beiden Proteinen schließen. Interessanterweise wurden kürzlich von *Lenormant* und *Blout*[11] Unterschiede in der UR-Absorption der CO—NH-Gruppen von Serumalbumin und γ-Globulin mitgeteilt.

---

[10] *A. Kertész*, Bull. soc. chim. biol. **35**, 623 (1953). — *K. Strachitzkij*, *K. Firfarowa* und *A. Gurvich*, Chem. Abstr. **48**, 761 (1954).

[11] *H. Lenormant* und *E. Blout*, Bull. soc. chim. France **1954**, 859.

0,05 bis 0,2%ige Lösungen der beiden Eiweißkörper wurden nun, teils im Wasserbad, teils in einer elektrisch geheizten Quarzküvette erhitzt. Dabei zeigte es sich, daß 0,05%ige Lösungen bis zu Temperaturen von etwa 85 bis 90° völlig klar blieben. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt zunehmende Opaleszenz auf, die bei längerem Stehen auch zur Flockung führt.

Die konzentrierteren Lösungen verhalten sich grundsätzlich analog, nur setzt die Opaleszenz bereits bei etwa 72 bis 75° ein.

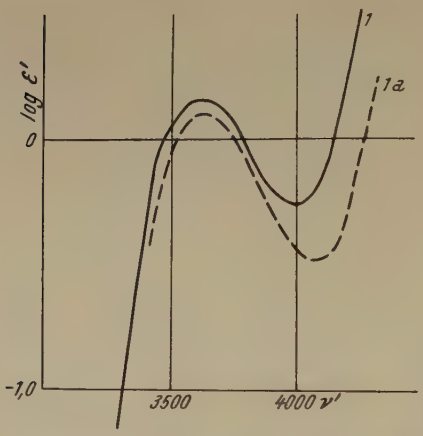


Abb. 3. Kurve *1*: γ-Globulin, 0,05% in 0,9% NaCl, nativ. Kurve *1a*: Reine Tyrosin-Tryptophanabsorption des γ-Globulins.

Wir spektrographierten sowohl die erhitzten, jedoch noch optisch klaren, als auch die opaleszierenden Lösungen der beiden Proteine. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß bereits in den noch klaren Lösungen ein starker Absorptionseffekt festzustellen ist, wie ihn beispielsweise die Abb. 1 in den Kurven *2* und *3* zeigt. Eine Kontrolle dieser Spektren mit Hilfe der sogenannten Extrapolationsmethode[12] ergab in der Tat noch keine Anhaltspunkte für eine meßbare Beeinflussung durch *Tyndall*-Absorption. Daher sind die Spektren der Abb. 1 bis 4 als praktisch reine Konsumptiv-Absorptionen zu diskutieren.

Man entnimmt den Kurven *2* und *3* der Abb. 1, daß sich bei der Hitzedenaturierung des Serumalbumins eine neue, zusätzliche Absorptionskomponente der Nativabsorption überlagert: Außer den mehr diffusen Banden im Gebiet von 2500 und 3300 mm^{-1} fällt besonders die Absorptionszunahme bei 4000 ν' auf, die das Minimum der Aminosäureabsorption stark verflacht. Es besteht kein Zweifel, daß es sich hier um die eingangs beschriebene Peptid-Zusatzbanden handelt.

Es konnte ferner beobachtet werden, daß im Zuge der Hitzedenaturierung auch Stadien durchlaufen werden, in denen die Proteinabsorption im Bereich 4000 ν' mehr oder minder stark *unter den im nativen Zustand gemessenen Wert absinkt*, wie Kurve *2a* der Abb. 1 veranschaulicht.

Diese Erniedrigungseffekte liegen teils knapp an der Meßfehlergrenze,

---

[12] *E. Treiber* und *E. Schauenstein*, Z. Naturforsch. **4** b, 252 (1949). — *E. Treiber*, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953). — *E. Schauenstein* und *H. Bayzer*, J. Polymer Sci. **16**, 45 (1955).

können aber auch bis zu 0,6 in $\log \varepsilon'$ betragen; die Reproduzierbarkeit ist derzeit noch unbefriedigend.

Die Spektren der opaleszierenden Lösungen zeigen erwartungsgemäß eine bereits deutlich meßbare *Tyndall*-Streuabsorption. Nach Anbringung der auf dem extrapolativen Wege ermittelten Korrektur erhält man aber Spektren, die mit denen der erhitzten, aber noch *Tyndall*-freien Lösungen übereinstimmen.

Das UV-Spektrum läßt somit erkennen, daß die bei der Hitzeeinwirkung auf Eiweißkörper einsetzenden Umwandlungsprozesse den äußerlich erkennbaren Kriterien der Hitzedenaturierung zeitlich beträchtlich vorausgehen.

Läßt man die Proteinlösungen auf Quarzplättchen an der Luft eindunsten, so erhält man glasklare, spröde, leicht wasserlösliche Filme, deren Spektrum mit dem der nativen wäßrigen Lösung der Proteine vollkommen identisch ist.

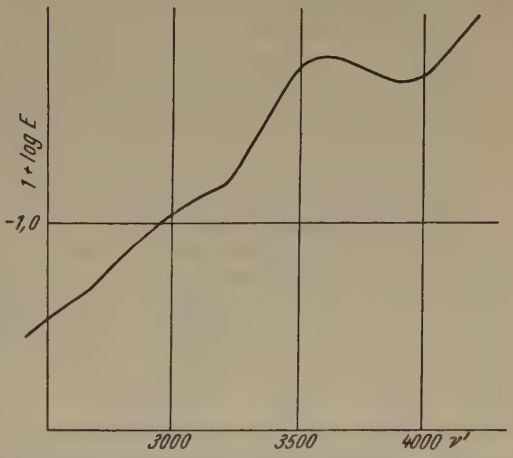


Abb. 4. Film aus γ-Globulin, trocken, hitzedenaturiert.

Setzt man die Filme jedoch im Trockenschrank Temperaturen von zirka 200° C aus, so bleiben sie zwar noch ebenso klar, werden aber wasserunlöslich und lassen sich auch im gequollenen Zustand mechanisch deformieren, wobei Doppelbrechung auftritt. Die UV-Spektren solcher Filme (Abb. 2 und 4) zeigen in allen Fällen, ebenso wie die Spektren der hitzedenaturierten Lösungen, die starke Zunahme der Peptidzusatzabsorption.

Folgen wir der bisherigen Deutung dieser Zusatzabsorption, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß bei der durch die Hitzedenaturierung bewirkten Assoziation der Teilchen interpeptidische Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Dabei entstehen zweifellos viel ausgedehntere Systeme von CO—NH-Gruppen, deren π-Elektronen durch die H-Brücke miteinander in Kopplung stehen und damit die Voraussetzung für die Zunahme der Zusatzabsorption schaffen.

Das bisher nur unregelmäßig festgestellte, primäre Absinken der Zusatzabsorption läßt eine der Assoziation vorangehende Sprengung von H-Brücken (Entfaltung?) annehmen, wie sie schon von *Seelich* und

Holzlöhner[13] aus Volumsmessungen gefolgert wurde. Die schlechte Reproduzierbarkeit deutet darauf hin, daß dieses Vorstadium der Aggregation ein außerordentlich instabiles sein muß, das von zahlreichen, derzeit noch nicht näher bekannten Faktoren abhängt.

Im Zusammenhang mit den hier mitgeteilten ultravioletten Spektraleffekten bei der Hitzedenaturierung erscheinen die bereits erwähnten Untersuchungen von *Lenormant* und *Blout*[11] wiederum erwähnenswert, bei denen sich eine typische Veränderung der ultraroten CO—NH-Banden von γ-Globulin und Serumalbumin bei der Hitzedenaturierung ergaben.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß bei der Polymerisation des Fibrinogens zum Fibrin der praktisch analoge ultraviolette Spektraleffekt auftritt[5]. Hitzedenaturierung und Fibrinbildung müssen also ein gemeinsames Prinzip aufweisen, das sich spektral eindeutig zu erkennen gibt und nach dem oben Gesagten in der Ausbildung ausgedehnter interpeptidischer H-Brücken-Resonanzsysteme bestehen dürfte.

Weitere Untersuchungen über die hier nur kurz mitgeteilten Spektraleffekte sind im Gange, insbesondere auch gemeinsame Messungen mit *E. Biekert* (Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen, Vorstand: Prof. Dr. *A. Butenandt*), bei denen erstmals versucht werden soll, die ultravioletten und ultraroten Spektralbefunde miteinander zu koordinieren.

Hierüber wird zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

Wir sind Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für die Förderung und Unterstützung unserer Untersuchungen, der *Rockefeller Foundation* für die Bereitstellung von Meßapparaten zu Dank verpflichtet.

---

[13] *A. Holzlöhner* und *F. Seelich*, Klin. Wschr. 2, 1169 (1938).

Mikrothermoanalyse des Systems $NaNO_3$-KNO_3.

Von

Adelheid Kofler*.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Mai 1955.)

Bei KNO_3 wurde eine dritte Modifikation neu festgestellt, die sich gegenüber den beiden bekannten Modifikationen enantiotrop verhält und nur ein ganz kleines stabiles Existenzfeld besitzt. Von den widersprechenden Angaben des Schrifttums konnte mikrothermoanalytisch jene Auffassung bestätigt werden, nach der das System $NaNO_3$—KNO_3 lückenlose Mischkristallbildung nach Typus III Roozeboom aufweist. Solidus- und Zerfallskurve mußten korrigiert werden. Die Mischkristalle zeigen beim Schmelzen bzw. Kristallisieren die Erscheinung der periodischen Umlagerung in besonders auffallender Weise, was zum Teil mit dem großen Erstarrungsintervall der Mischkristalle eines weiten Konzentrationsbereiches zusammenhängt.

Über das Zweistoffsystem $NaNO_3$—KNO_3 herrschen im Schrifttum verschiedene Auffassungen. Nach der ältesten Untersuchung[1] liegt ein einfaches Eutektikum vor, später wurde beschränkte Mischbarkeit nach Typus V Roozeboom festgestellt[2] und schließlich lückenlose Mischkristallbildung mit einem Minimum[3–6]. Auch die Untersuchungsergebnisse der Ramanspektren von Mischungen aus $NaNO_3$ und KNO_3 enthalten Unstimmigkeiten im Vergleich zu röntgenographischen Befunden[7–9].

* Innsbruck, Müllerstraße 14.

[1] *H. R. Carveth*, J. Physic. Chem. **8**, 209 (1898).

[2] *D. J. Hissink*, Z. physik. Chem. **32**, 538 (1900).

[3] *M. Amadori*, Atti Istit. Veneto **72**, 451 (1912/13).

[4] *H. V. Briscoe* und *W. M. Madgin*, J. Chem. Soc. London **123**, 1608, 2915 (1923).

[5] *G. Tammann* und *A. Ruppelt*, Z. anorg. Chem. **197**, 76 (1931).

[6] *K. Laybourn* und *W. M. Madgin*, J. Chem. Soc. London **1932**, 874, 2582.

[7] *A. Petrikaln* und *J. Hochberg*, Z. Physik **59**, 116 (1928).

[8] *W. Gerlach*, Münchn. Ber. **1932**, 39, Nr. 1.

[9] *M. K. Raju*, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **150** (1945).

Die vorliegende mikrothermoanalytische Untersuchung des Systems $NaNO_3$—KNO_3 wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. *Hüttig* (Graz) durchgeführt.

Bei der mikroskopischen Prüfung der beiden Nitrate zeigte sich zunächst, daß KNO_3 außer den beiden bekannten, im Schrifttum[10] beschriebenen Modifikationen — und zwar einer rhomboedrischen Hochtemperaturform, die bei 127° enantiotrop in die rhombische Modifikation übergeht — noch eine zweite rhomboedrische Form besitzt, die sich gegenüber den beiden anderen Modifikationen ebenfalls enantiotrop verhält. Die Umwandlungspunkte liegen sehr nahe beisammen: $u_1 = 128°$, $u_2 = 127°$ und $u_3 = 126{,}5°$. Nach den mikroskopischen Untersuchungen müssen die Dampfdruckkurven der drei Formen die in Abb. 1 schematisch dargestellte Lage haben. Danach besitzt die zweite rhomboedrische Modifikation nur ein ganz kleines stabiles Existenzgebiet zwischen den Umwandlungsprodukten u_3 und u_1.

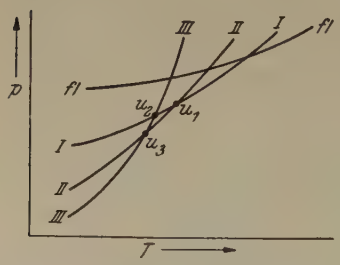


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dampfdruckkurven der drei Modifikationen des KNO_3.

Um sich rasch über das Auftreten und das gegenseitige Verhalten der drei Modifikationen zu orientieren, geht man in folgender Weise vor: Man läßt eine Probe von KNO_3 zwischen Objektträger und Deckglas am Heiztisch schmelzen und preßt, damit die Schmelzschicht möglichst dünn wird, das Deckglas fest gegen den Objektträger. Beim Abkühlen bildet sich ein aus großen, polygonal begrenzten Kristalliten bestehendes Aggregat. Für die mikroskopische Beobachtung ist es zweckmäßig, einen dünnen Kristallfilm herzustellen, in dem die parallel zur optischen Achse orientierten Kristalle zwischen gekreuzten Nicols noch lebhafte Interferenzfarben der I. oder II. Ordnung zeigen. Sobald die Temperatur unter 130° sinkt, darf man das Präparat nicht mehr aus den Augen lassen. Die Umwandlung zwischen den beiden rhomboedrischen Formen I und II zeigt sich nämlich meist nur wie ein Schleier, der über das Kristallisat hinzieht. An den dunklen, senkrecht zur optischen Achse orientierten Kristallen kann die Umwandlung leicht der Beobachtung entgehen, während sie sich an parallel zur optischen Achse liegenden Kristallen durch eine plötzliche Erhöhung der Interferenzfarbe zu erkennen gibt. An größeren Kristalliten beobachtet man dabei häufig eine Zerteilung in Lamellen. An senkrecht zur optischen Achse orientierten Kristallen kann man, bei raschem Übertragen eines erhitzten Präparats auf ein Konoskop, die Umwandlung an der ruckartigen Verschiebung der Interferenzringe nach innen erkennen.

Die Art des Umwandlungsvorganges legt die Vermutung nahe, daß es sich um ein „Umklappen" handelt. Die einzelnen Kristallite scheinen sich bei der Umwandlung nicht zu ändern, auch an den Korngrenzen erfolgen nur

[10] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. III, S. 323. Leipzig: Verlag Engelmann. 1921.

geringfügige Änderungen. Daß aber bei der Umwandlung nicht vollkommen einheitliche Kristalle entstehen, wie es bei der ersten Umwandlung eines aus der Schmelze erhaltenen Kristallisates den Anschein hat, geht aus dem Umstand hervor, daß nach mehrmaligem, durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen bewirktem Umwandeln die ursprünglich vollkommen einheitlich erscheinenden Interferenzfarben wolkige Veränderungen aufweisen. Auch erfolgt die Umwandlung dann meist nicht mehr wie ein Umklappen, sondern sie schreitet in einer Umwandlungsfront wie eine gewöhnliche Umwandlung fort. Die Umwandlung in die rhomboedrische Form II läßt sich nur bis etwa 10% $NaNO_3$-Gehalt beobachten. An der Mischkristallbildung zwischen $NaNO_3$ und KNO_3 ist daher nur die rhomboedrische Form I beteiligt und nicht die bei Raumtemperatur gemessene Form II.

Die dritte, das ist die rhombische, bei Raumtemperatur beständige Modifikation entsteht in solchen aus der Schmelze erhaltenen Kristallisaten häufig erst nach längerem Liegen bei Raumtemperatur. Man kann aber die Bildung dieser Form sofort erreichen, wenn man eine Spur Wasser an den Rand des Deckglases bringt, meist genügt ein Anhauchen des Präparates. Unter der Wirkung des an der Salzschicht kondensierten Flüssigkeitsfilms schreitet die Umwandlung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Modifikationen verhältnismäßig rasch fort.

Bei der unter Einwirkung von Feuchtigkeit vor sich gehenden Umwandlung entstehen faserige Aggregate, die später in kleine Körnchen zerfallen, ein Verhalten, auf das schon *Tammann* und *Ruppelt*[5] hingewiesen haben. Legt man ein Präparat, in dem die rhombische Form noch im Wachsen begriffen ist, auf den warmen Heiztisch bei etwa 80°, so rekristallisiert das faserige Kristallisat sofort zu polygonal begrenzten Kristalliten, die aber die Wachstumsfront nicht ganz erreichen, so daß der Vorgang wie eine polymorphe Umwandlung aussieht. Es ist aber nicht möglich, eine Verschiedenheit der primären und der rekristallisierten Phase festzustellen.

Erwärmt man ein teilweise in die rhombische Tieftemperaturform umgewandeltes Präparat am Heiztisch, so läßt sich nur die Umwandlung in die rhomboedrische Form I bei 127° erkennen, die dem Punkt u_2 der Abb. 1 entspricht. Die Umwandlung der rhombischen Modifikation in die rhomboedrische Form II, die bei u_3 erfolgen sollte, bleibt beim Erwärmen aus. Hat man ein Präparat vor sich, das schon einmal vollständig in die rhombische Modifikation umgewandelt war, und das dann durch Erwärmen auf etwa 135° wieder in der rhomboedrischen Form I vorliegt, so kann man bei neuerlichem Abkühlen am Heiztisch häufig beide Umwandlungen nacheinander ablaufen sehen. Die erste, entsprechend der Umwandlung der einen rhomboedrischen Form (I) in die andere (II), geht meist mit geringen Änderungen der Korngrenzen vor sich, während die zweite Umwandlung in die rhombische Tieftemperaturform (III) die Bildung eines ganz neuen Gefüges, bestehend aus großen dunklen, flächenhaften Kristallen und langen bunten Stengeln, mit sich bringt.

Jänecke[11] hat bei KNO_3 bereits im Jahre 1915 auf Grund der mit Hilfe eines heizbaren Druckapparates bestimmten Druck-Zeitkurve, die *zwei* Richtungsänderungen aufweist, auf das Vorhandensein einer dritten Modifikation geschlossen. *Jänecke* gibt als Umwandlungstemperatur 150° an.

[11] *E. Jänecke*, Z. physik. Chem. **90**, 280 (1915).

Auf optischem Wege läßt sich jedoch bei dieser Temperatur keine Umwandlung wahrnehmen. Eine Identität der jetzt gefundenen zweiten rhomboedrischen Modifikation und der von *Jänecke* abgeleiteten könnte nur unter der Voraussetzung angenommen werden, daß der Umwandlungspunkt unter den von *Jänecke* angewendeten Versuchsbedingungen um etwa 20° höher liegt.

Die Mikrothermoanalyse des Systems $NaNO_3$—KNO_3 bestätigte die Auffassung einiger früherer Autoren[3–6], nach der lückenlose Misch-

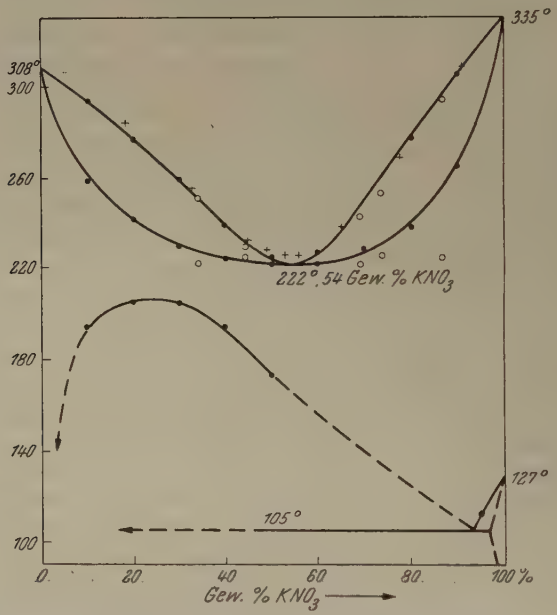


Abb. 2. Schmelzdiagramm $NaNO_3$-KNO_3. ● Eigene Meßpunkte; + Punkte nach *Briscoe* und *Madgin*; ○ Punkte nach *Tammann* und *Ruppelt*.

kristallbildung nach Typus III Roozeboom vorliegt (Abb. 2). Die irrtümlichen Angaben der anderen Autoren lassen sich zum Teil aus den Schwierigkeiten erklären, die durch das tiefliegende Minimum und den damit im Zusammenhang stehenden verhältnismäßig großen Abstand zwischen Liquidus- und Soliduskurve entstehen, was weiter unten nochmals besprochen werden soll.

Schon das morphologische Verhalten der Kristallite der Mischungen läßt auf das Vorliegen einer lückenlosen Mischbarkeit schließen, was bereits von *Tammann* und *Ruppelt*[5] hervorgehoben wurde, denn alle Kristallisate sind durchaus einheitlich und gleichartig, und lassen keinerlei Anzeichen eines eutektischen Gefüges erkennen. Beim Abschrecken durch Auflegen eines kalten Metallwürfels auf das eben geschmolzene Präparat erhält man Aggregate kleinerer, zum Teil gestreckter, polygonal

begrenzter Kristallite (Abb. 3). Die Kristallite der Mischungen sind bei gleicher Herstellungsweise kleiner als die der reinen Komponenten. Beim Abschrecken der Minimumkonzentration läßt sich insofern ein gradueller Unterschied erkennen, als die dabei entstehenden Kristallite in der Regel größer und weniger gestreckt sind, wobei die Lage senkrecht zur optischen Achse bevorzugt erscheint. Läßt man die Minimumkonzentration aus dem Gleichgewicht erstarren, so erhält man ein Aggregat großer, einheitlicher Kristalle (Abb. 4) ohne Anzeichen eines Eutektikums.

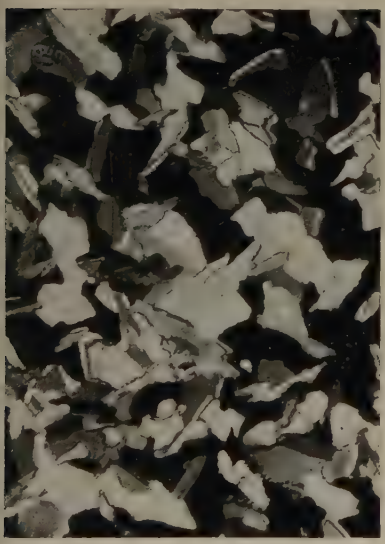


Abb. 3. Kristallisat durch Abschrecken einer 30% KNO_3 enthaltenden Mischung.

Abb. 4. Kristallisat der Minimumkonzentration aus dem Gleichgewicht.

Die in dem Diagramm der Abb. 2 eingezeichneten Punkte der Liquidus- und Soliduskurve wurden in mikroskopischen Präparaten ermittelt[12]. Die Feststellung der Punkte der Liquiduskurve ist als jeweiliges Ende des Schmelzens ohne besondere Schwierigkeit an Kristallfilmen der Mischungen, die man durch Abschrecken zur Kristallisation gebracht hat. durchzuführen. Die auf diese Weise ermittelte Liquiduskurve stimmt mit denen der früheren Autoren gut überein[2–6].

Für die Bestimmung der Soliduskurve zeigte sich auch hier, wie bei Mischkristallen verschiedener anderer Stoffe, daß das Abschrecken eines mikroskopischen Präparats in der Regel nicht zu vollkommen homogenen

[12] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikromethoden zur Kenntnis organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, und Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954.

Kristallen führt, sondern daß noch Zonenkristalle gebildet werden. Die Folge davon ist, daß der Schmelzvorgang an den Korngrenzen entsprechend früher einsetzt. In dem vorliegenden Fall kann aber eine sehr gute Homogenisierung der Kristallisate erreicht werden einerseits durch den weiter unten beschriebenen zweimaligen Zerfall der Mischkristalle, anderseits durch die beim Erwärmen am Heiztisch vor sich gehende Rekristallisation. Der an derartigen Kristallen mikroskopisch ermittelte Schmelzbeginn ist eindeutig zu beobachten und jeweils gut reproduzierbar.

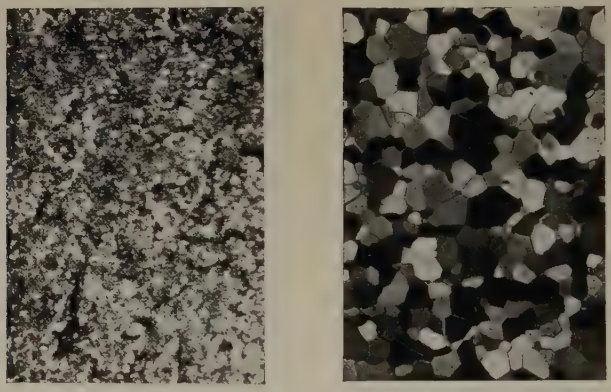


Abb. 5. a) Feinkörniges Aggregat als Ergebnis des Zerfalls der Mischkristalle und der enantiotropen Umwandlung des KNO_3; b) Rekristallisation von a beim Erwärmen am Heiztisch.

Gew.-% KNO_3 ...	0	10	20	30	40	50	55	60	70	80	90	100
Liquidus	308	294	278	260	240	226	222	228,5	249,5	278	305	335
Solidus	—	258	242	231	226	223	222	223	229	238	265	—
Zerfall	—	195	205	205	195	175	165	—	—	—	—	—

In Abb. 2 sind auch die von *Briscoe* und *Madgin*[4] ermittelten Liquiduspunkte sowie die von *Tammann* und *Ruppelt*[5] gefundenen Liquidus- und Soliduspunkte eingetragen. Die von den beiden letzten Autoren angegebene Soliduskurve zeigt einen eigenartigen Verlauf, das Mittelstück verläuft fast horizontal, so daß man auch auf eine beschränkte Mischbarkeit, wie sie *Hissink*[2] angegeben hat, schließen könnte. Bei den jetzigen Untersuchungen hat sich jedoch gezeigt, daß dieser annähernd horizontale Verlauf des Mittelstückes nicht den Tatsachen entspricht. Die Ursache ist möglicherweise darin zu suchen, daß die von den beiden Autoren verwendete Abkühlungszeit zu kurz war, um bei dem hier sehr großen Erstarrungsintervall einen vollständigen Ausgleich der Konzentration zu erreichen. Die englischen Autoren *Briscoe* und *Madgin*[4] zeichnen in das von ihnen abgebildete Diagramm eine Soliduskurve ein, die jedoch nur angenommen und nicht experimentell ermittelt wurde.

Die aus der Schmelze gebildeten Mischkristalle sind beim Sinken der Temperatur nicht beständig. *Tammann* und *Ruppelt*[5] geben eine Zerfallskurve an, die bei der mikroskopischen Untersuchung nicht bestätigt werden konnte; das jetzt ermittelte Maximum der Zerfallskurve liegt unsymmetrisch bei $NaNO_3$-reichen Mischkristallen.

Die Punkte der Zerfallskurve wurden an mikroskopischen Präparaten festgestellt. Die Temperaturen des beginnenden Zerfalls beim Absinken der Temperatur zeigten verhältnismäßig große Schwankungen; besser reproduzierbar waren die Temperaturen der beginnenden Rückbildung der Zerfallsherde bei neuerlichem Erwärmen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Abb. 2 eingetragen.

Abb. 6. Produkt der nach Schmelzbeginn erfolgten Umlagerung eines Präparats der Abb. 3 oder 5.

Daß zwischen den $NaNO_3$-reichen und den KNO_3-reichen Mischkristallen ein Unterschied in der Beständigkeit besteht, läßt sich am Heiztisch leicht erkennen, wenn man ein aus der Schmelze entstandenes Präparat am Heiztisch abkühlen läßt. Bei den $NaNO_3$-reichen Mischkristallen bilden sich bald nach Absinken der Temperatur unter 200° Zerfallsherde, die sich vermehren und langsam weiterwachsen. Die größte Zerfallsgeschwindigkeit, und zwar auf Grund hoher Keimbildungsgeschwindigkeit, besitzen Mischkristalle zwischen etwa 25 und 35% KNO_3-Gehalt. Bei frisch hergestellten Präparaten mit Mischungen oberhalb 60% KNO_3-Gehalt tritt beim Abkühlen am Heiztisch bis 110° der Zerfall erst nach einiger Zeit ein, ab 80% kommt der enantiotrope Zerfall in der Regel der ersten Entmischung zuvor. Mit dem Zerfall ist eine weitgehende Entmischung verbunden, die entstehenden Präparate sind feinkörnig.

Eine weitere Entmischung erfolgt bei der enantiotropen Umwandlung des KNO_3 in die rhombische Tieftemperaturform. Wie schon von *Hissink*[2] sowie von *Tammann* und *Ruppelt*[5] festgestellt wurde, sinkt der Umwandlungspunkt zunächst mit zunehmendem Gehalt an $NaNO_3$. Für Mischungen zwischen 40 und 70% KNO_3-Gehalt geben *Tammann* und *Ruppelt* eine Umwandlungstemperatur von etwa 100° an. Bei unserer mikroskopischen Untersuchung wurde 105° gefunden. Der Umwandlungspunkt einer 95 %KNO_3 enthaltenden Mischung liegt bei 112°. Die enantiotrope Umwandlung ist mit einer neuerlichen Verminderung der

Mischbarkeit und mit einer weiteren Kornverkleinerung verbunden. Kristallisate mit 5% Zusatz an der anderen Komponente zeigen bei längerem Liegen bei Raumtemperatur noch Entmischung; bei 2% Zusatz tritt auch nach 14 Tagen keine erkennbare Entmischung ein.

Beim Erwärmen der durch den Zerfall feinkörnig gewordenen Präparate (Abb. 5a) am Heiztisch tritt allmählich durch Rekristallisation eine Kornvergröberung ein (Abb. 5b). Die Fähigkeit der Mischungen zu rekristallisieren, wurde bereits von *Tammann* und *Ruppelt*[5] als Beweis für die bei höherer Temperatur vorhandene Mischkristallnatur erstarrter Schmelzen angesehen, da eine Rekristallisation bei eutektischen Kristallisaten nicht vorkommt.

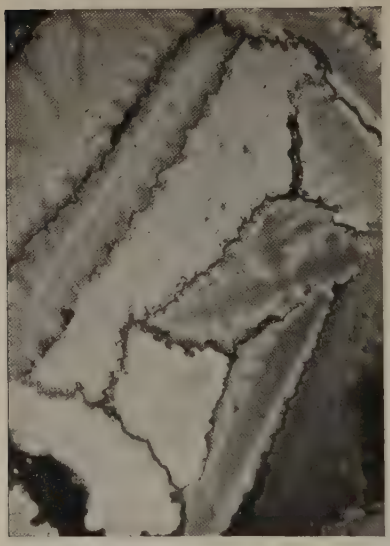


Abb. 7. Zonenkristalle bei der Kristallisation einer 25%igen KNO_3-Mischung aus dem Gleichgewicht.

Auch bezüglich der Rekristallisation ist ein Unterschied zwischen den $NaNO_3$-reichen und den KNO_3-reichen Mischungen zu erkennen. Letztere rekristallisieren wesentlich leichter und schon bei tieferen Temperaturen als die $NaNO_3$-reichen Mischkristalle. Vergleicht man zwei Mischungen mit annähernd gleichen Schmelzpunkten, und zwar die eine links, die andere rechts vom Minimum, etwa 35% und 70% KNO_3-Gehalt, so zeigt letztere bereits beim Erwärmen auf 160° deutlich Rekristallisation, während bei der 35%igen Mischung die Rekristallisation erst oberhalb 210° merkbar wird. In der Nähe des Schmelzbeginnes sind bei den KNO_3-reichen Mischungen die einzelnen Kristallite im allgemeinen wesentlich größer.

Die Eigenheit dieses Systems besteht darin, daß die Mischkristalle beim Schmelzen und Kristallisieren die Erscheinung der *periodischen Umlagerung* in besonders auffallender Weise zeigen[12, 13]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits die Diffusion in der festen Phase bei den untersuchten Nitraten an sich besonders schlecht ist und daß anderseits durch den großen Abstand zwischen Liquidus- und Soliduskurve eine verhältnismäßig große Konzentrationsdifferenz von der Diffusion überwunden werden muß. Daß die Diffusion der Nitrate besonders gering ist, geht aus dem Umstand hervor, daß auch Mischungen mit einem

[13] *A. Kofler*, Mh. Chem. 86, 301 (1955).

kleinen Erstarrungsintervall — wie z. B. solche mit 50 und 58% KNO_3-Gehalt mit einem Schmelzintervall von 3 Graden — die Umlagerungserscheinung schon sehr deutlich erkennen lassen.

Durch die Unmöglichkeit, auf dem Diffusionsweg den notwendigen Konzentrationsausgleich zu bewältigen, stellt sich jeweils während des Schmelzens oder Kristallisierens, einmal in den Kristallen, das andere Mal in der Schmelze, ein Überschreitungszustand ein, der schließlich bei

Abb. 8. Bei Schmelzbeginn (Abb. 7) entwickeln sich an den Korngrenzen Doppelspiralen.

Abb. 9. Bei weiter steigender Temperatur vermehren sich die Spiralen (Abb. 8) unter allmählichem Abbau der Zonenkristalle.

Erreichen eines gewissen Grades durch eine Umlagerung, das ist durch Kristallneubildung unter Auflösen der ursprünglichen aufgehoben wird, ein Vorgang, der sich notwendigerweise von Zeit zu Zeit wiederholen muß[13, 14].

Während bei den Mischkristallen des $NaNO_3$ und KNO_3 die Umlagerungsstufen wenigstens zu Beginn der Kristallisation nacheinander zu beobachten sind, gehen beim Schmelzvorgang die einzelnen Stufen gewissermaßen ineinander über. Abb. 6 zeigt den Effekt der Umlagerung an einer 30% KNO_3 enthaltenden Mischung bei etwa 240°. Das Ergebnis der Umlagerung ist immer analog, gleichgültig, ob man ein abgeschrecktes, noch nicht umgewandeltes Präparat zum Schmelzen bringt, wie Abb. 3, oder ob ein durch den zweimaligen Zerfall kleinkörnig gewor-

[14] *A. Kofler*, Chem. Ber. **85**, 447 (1952).

denes und beim Erwärmen rekristallisiertes Präparat (Abb. 5a und 5b) erwärmt wird. Die zum Teil ineinandergewickelten Kristallpakete der Abb. 6 gleichen die beim Steigen der Temperatur sich ändernden Konzentrationsverhältnisse durch zeitweises Wachsen unter Auflösen der Nachbarn wieder aus. Diese Umlagerungen erfolgen nicht an allen Stellen des Präparats gleichzeitig.

Besonders anschaulich sind die Umlagerungsvorgänge an Zonenkristallen, da hier, wegen des Konzentrationsgefälles innerhalb der Mischkristalle, die Umlagerung von der Peripherie der Kristalle her beginnend gegen ihr Zentrum fortschreiten muß. In Abb. 7 ist ein Aggregat von Zonenkristallen dargestellt. Abb. 8 zeigt die nach dem Schmelzbeginn an den Korngrenzen sich entwickelnden Spiralen. In Abb. 9 erkennt man, daß die Spiralen sich vergrößert haben; die ursprünglichen Stengel sind schmäler geworden und der in der linken Hälfte der Abb. 7 befindliche Kristall mit dem kreuzartigen zentralen Teil ist in Abb. 9 bis auf einen kleinen unteren Teil verschwunden. Bei weiterem Erwärmen bleibt kein Teil des ursprünglichen Kristalls erhalten, da diese Kristalle beim Erstarren bereits Umlagerungen durchgemacht haben.

Eigenartigerweise entwickeln sich auch beim Beginn der Rekristallisation der durch Umwandlung feinkörnig gewordenen Aggregate bogenförmige oder spiralartige, ineinandergewickelte Kristallite, die erst bei weiterem Steigen der Temperatur zu polygonal begrenzten Individuen umgelagert werden. Bei einer 60% KNO_3 enthaltenden Mischung bilden sich derartige Kristallite zwischen 150 bis 160°, also bei einer Temperatur, bei der noch keine flüssige Phase vorhanden ist.

Bringt man Kristalle einer der Komponenten in eine Mischschmelze und erwärmt weiter am Heiztisch, so kann man erkennen, daß der Abbau der Kristalle ebenfalls stufenweise erfolgt. Man sieht an der Oberfläche der Kristalle ein eigenartiges Flimmern, das bei genauerer Beobachtung als ein abwechselndes Ausfallen und Verschwinden einer neuen Kristallschicht zu erkennen ist.

Über 1,3,5-Triazine und deren papierchromatographische Trennung.

Von

Kurt Rehnelt*.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Mai 1955.)

Es wurden 1,3,5-Triazine und deren Derivate dargestellt. Ihre Papierchromatographie diente als Modellvorstellung zur Trennung der Methylolmelamine.

Für die papierchromatographische Trennung partiell substituierter Triazine (Methylolmelamine) schienen uns die n-Alkylguanamine als Modellsubstanzen geeignet zu sein. Sie wurden nach *Nencki* in modifizierter Darstellungsweise[1] erhalten. Diese Methode liefert aber auch bei Variation hinsichtlich der Molverhältnisse sowie der Kettenlänge[2] der Fettsäuren stets eine größere Zahl von lästigen Nebenprodukten[3], wie z. B. Ammelin (I) und Melamin (XII), deren papierchromatographische Kennzeichnung und Isolierung bei der Formoguanamin(II)-Schmelze über Derivate[4] vorgenommen wurde (vgl. exper. Teil).

In den Kreis unserer Untersuchungen hatten wir auch aromatische Säuren mit einbezogen. So führte der Ersatz von Fettsäuren z. B. durch Zimtsäure nicht zu dem erwarteten Cinnamenylguanamin (IX), wie schon *Elzanowski*[5] beobachtete. Die Masse verharzt. Benzoesäure gibt ein positives Resultat (XI).

An weiteren kernsubstituierten γ-Triazinen wurden III[6], IV[2], VIa, VII[1] und VIII[2] für die Papierchromatographie dargestellt und durch

* Düsseldorf-Holthausen, Itterstraße 9.

[1] *K. Rehnelt*, Mh. Chem. **84**, 809 (1953).

[2] Vgl. *C. Haaf*, J. prakt. Chem. (2) **43**, 75 (1891).

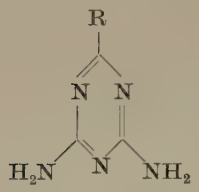
[3] *E. Bamberger* und *W. Diekmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 541 (1892).

[4] *A. Smolka* und *A. Friedreich*, Mh. Chem. **11**, 42 (1891). — *J. Liebig*, Ann. Chem. **10**, 27 (1834).

[5] Zit. nach *v. Humnicki*, Chem. Zbl. **1907 II**, 706.

[6] *R. Andreasch*, Mh. Chem. **48**, 145 (1927). — *M. Nencki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 776 (1874).

einige Derivate (2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonate-(6), Pikrate, Flavianate und Sesquioxalate) charakterisiert. VIa und VII kristallisieren ohne $^1/_2\,H_2O$.



I—XII

I R = —OH
II R = —H
III R = —CH_3
IV R = —$CH_2 \cdot CH_3$
V R = —$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
VIa R = —$CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$
VIb[7] R = —$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
VIc R = —$CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (with CH_3 branch)
VId R = —$C(CH_3)_3$
VII R = —$CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$
VIII R = —$CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$
IX[5] R = —$CH : CH \cdot C_6H_5$
X[8] R = —Cl
XI[9] R = —C_6H_5
XII R = —NH_2

Der Vergleich des Pikrats des papierchromatographisch als einheitlich erkannten n-Caproguanamins (VII) mit dem Pikrat des Isoderivats ($C_8H_{15}N_5$, $C_6H_3O_7N_3 + 2\,H_2O$, Schmp. 247 bis 248°) von *Ostrogovich* und *Gheorghiu*[7] ergab, daß die Caproguanamine von *Ostrogovich*[7] und *Bamberger*[3] Isoderivate darstellen, das Amylenguanamin von *Bandrowski*[10] aber, entgegen anderen Angaben[3], wahrscheinlich mit VII identisch ist. Es spricht dafür auch die Kristallform der freien Basen.

Es sei noch erwähnt, daß mit 2,6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol die Diamino-alkyl-triazine in wäßriger Lösung keine Addukte ergaben, nur 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin bildet das im exper. Teil beschriebene, gut kristallisierende Salz (XIV), so daß sich so Unterscheidungsmöglichkeiten bieten.

Papierchromatographie der Modellsubstanzen.

Die Einheitlichkeit der Triazine läßt sich papierchromatographisch in Gemischen von Wasser und n-Propanol überprüfen. Die R_f-Werte zeigen ausreichende Differenzen (Abb. 1a und 1b).

Nach dem Ergebnis in Abb. 1b liegen die brauchbaren Mischungen ab 70 Raumteilen n-Propanol. Die R_f-Werte steigen mit der Kohlenstoffzahl der Alkylseitenkette (Abb. 2a). Zur Entwicklung der Chromatogramme kann man die 1,3,5-Triazine auf dem Papier in die N,N′-Tetra-

[7] *A. Ostrogovich* und *Gh. Gheorghiu*, Chem. Zbl. **1932 II**, 1024.
[8] *J. Liebig*, Ann. Chem. **10**, 43 (1834); **58**, 249 (1846).
[9] *A. Ostrogovich*, Chem. Zbl. **1911 II**, 1120.
[10] *E. Bandrowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 240 (1876).

methylol-diamino-γ-triazine überführen, welche unter Formaldehydabspaltung und Bildung von Methylenbrücken in Polykondensate[11] übergehen. Der Formaldehyd kann nach üblichen Methoden nachgewiesen werden. Tabelle 1 vermittelt die R_f-Werte einiger Triazine auf Papier *Schleicher* und *Schüll* 2043 b (aufsteigende Methode, Laufstrecke: 10 cm $< h <$ 20 cm) in 80 Raumteilen n-Propanol + 20 Raumteilen Wasser bei 22° C.

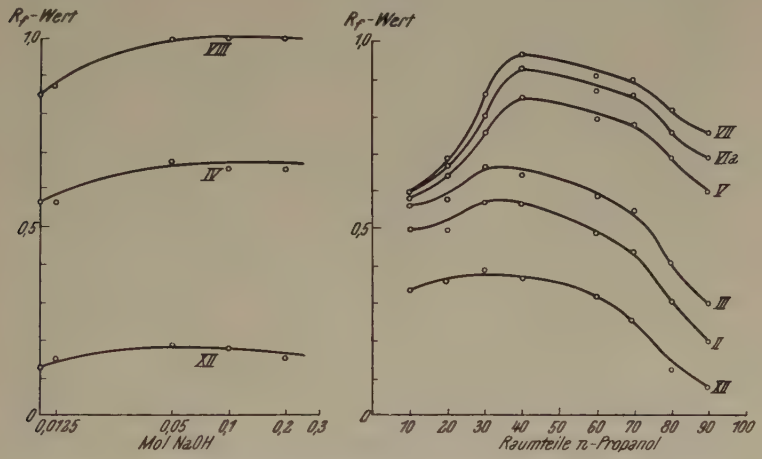


Abb. 1a. Einfluß von NaOH auf den R_f-Wert der Triazine XII, IV und VIII in 80 Vol.-Teilen n-Propanol. Abszisse logarithmisch.

Abb. 1b. Abhängigkeit des R_f-Wertes der Triazine XII, II, III, V, VIa und VII vom Gehalt an n-Propanol (aufsteigende Methode).

Es ist zweckmäßig, da die Messungen der R_f-Werte oft großen Schwankungen unterliegen, die Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Ein Trennungsbeispiel gibt Abb. 2b.

Oxyformoguanamin (I) und 6-Chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin (X) sind nach der eben beschriebenen Methode nicht zu trennen. Die Aufspaltung eines Gemisches von I und XII gelingt jedoch in 0,1 n NaOH-haltigem 80raumteiligem n-Propanol, wobei folgende R_f-Werte gemessen wurden: Ammelin (I) $R_f = 0{,}03$; Melamin (XII) $R_f = 0{,}16$.

Tabelle 1.

Triazin	R_f-Wert	Triazin	R_f-Wert
II	0,31	VIa	0,76
III	0,41	VII	0,82
IV	0,57	VIII	0,85
V	0,69	XII	0,13

Um ein Ausfließen des Gemisches möglichst zu vermeiden, haben wir eine horizontale Papierchromatographie für weitere Versuche benutzt.

[11] *R. Köhler*, Kolloid-Z. **103**, 138 (1943).

Es handelt sich hier praktisch um einen Sektor aus einem Ringchromatogramm mit hängender Zunge. Durch diese Methode bleibt die Dampfzusammensetzung längs der Streifen konstant. Die Anordnung ist so, daß der Streifen parallel zur Flüssigkeitsoberfläche liegt und mit einem

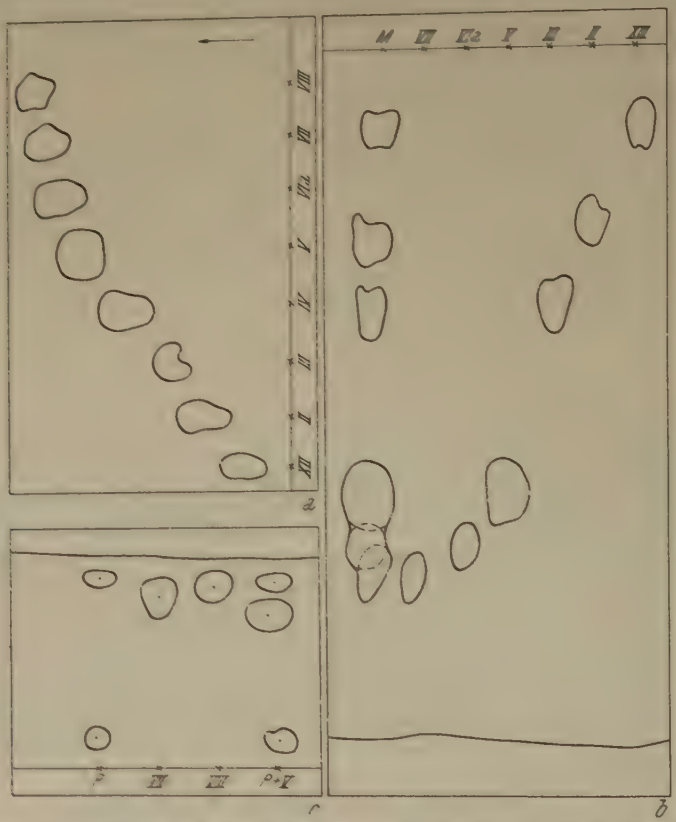


Abb. 2. Papierchromatogramme in 80 Vol.-Teilen Propanol. Substanzen: Triazin XII, II, III, IV, V, VIa, VII, VIII, *M* = Mischung. Abb. 2a aufsteigende, Abb. 2b absteigende Methode. Abb. 2c, *P* = Pelargonsäureschmelze (oberer Fleck R_f = 0,89; 0,88; unterer Fleck *Rf* = 0,14; 0,14), Triazin V, VII, VIII. Papier 2043 a, aufsteigend.

Ende eintaucht. Die Ringmethode gab, nebenbei bemerkt, mit 80raumteiligem n-Propanol ebenfalls gute Bilder, auch bei kurzen Laufstrecken.

Die vorstehend beschriebene Trennungsmethode ermöglicht nach Kenntnis des Einflusses von Hydroxylionen auf die R_f-Werte eine schnelle und einfache Untersuchung einer Guanidinkarbonat-Fettsäure-Schmelze. Da eine kleine OH-Ionenkonzentration von geringem Einfluß war (Abb. 1a), ist die Aufteilung des Basengemisches ohne Schwierigkeiten zu erreichen. Aus einer „neutralen" Pelargonsäure-Guanidinkarbonat-Schmelze wurden Flecke von R_f = 0,89 bis 0,88 erhalten, welche auf ein *4,6-Diamino-2-octyl-1,3,5-triazin*,

$C_{11}H_{21}N_5$, hindeuten (Abb. 2c). Der in Abb. 2c unter *P* tiefliegende Fleck ($R_f = 0{,}14$) ist XII, welches auch aus der Schmelze als Hydronitrat abgeschieden werden konnte. Die Bildung von Melamin findet somit auch bei Einwirkung höherer Fettsäuren auf Guanidinkarbonat statt.

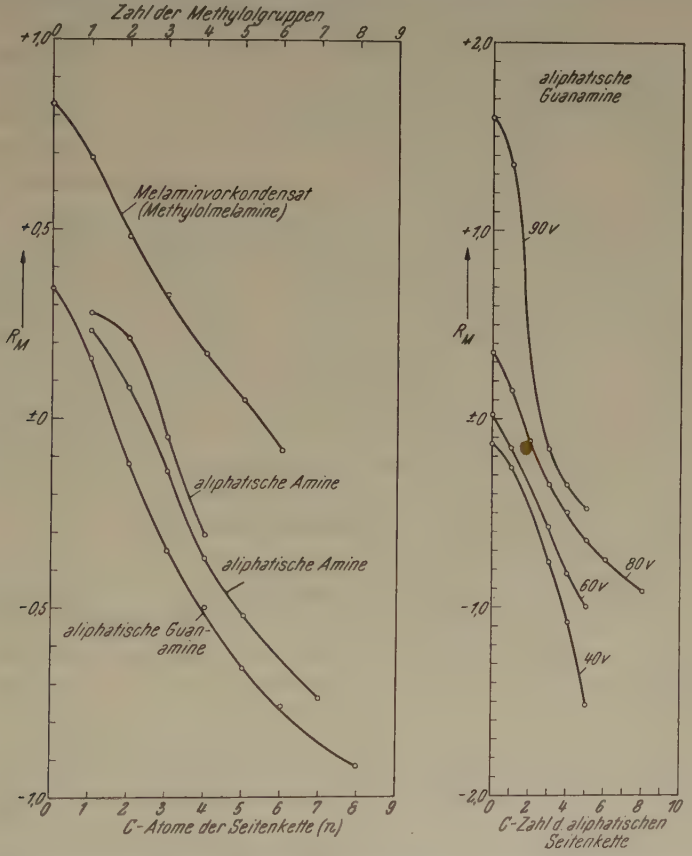


Abb. 3. R_M-Wert-Kurven. Abb. 3a. Kurven in 80raumteiligem Propanol. Abb. 3b. Kurven in 40- bis 90raumteiligem Propanol.

Papierchromatographie der Methylolmelamine.

Die Auswertung[12–14] der homologen Reihe aus Tabelle 1 über die R_M-Werte[12] ($R_M = \log [(1/R_f) - 1]$) ergab eine vollkommene Analogie zu den n-Alkylaminen[13] (Abb. 3a). Die Kurve $R_M = g(n)$, wobei (n)

[12] Vgl. *A. J. P. Martin*, Biochem. Soc. Symposia **3**, 4 (1949). — *E. C. Bate-Smith* und *R. G. Westall*, Biochim. Biophys. Acta **4**, 427 (1950). — *H. Kalbe*, Z. physiol. Chem. **297**, 19 (1954).

[13] *H. Dihlmann*, Biochem. Z. **325**, 295 (1954).

[14] *K. Koeda*, J. Chem. Soc. Japan **75**, 571, 574 (1954).

die Kohlenstoffzahl der Seitenkette angibt, ist nicht linear, zeigt jedoch einen besseren Verlauf als die der Fettsäuren. Ohne Kohlenstoffatom in der Seitenkette (2,4-Diamino-1,3,5-triazin (II)) weicht der R_M-Wert aus dem Kurvenbild der Funktion $g(n)$ etwas heraus; möglicherweise spielt hierbei das Wasserstoffatom im Kern eine besondere Rolle (vgl. ionische Resonanzformen[1]). Es ist jedoch die Funktion $g(n)$ noch vom Lösungsmittelgemisch selbst abhängig (Abb. 3b).

Es war nun naheliegend, die bei der Kondensation von Melamin und Formaldehyd auftretenden Produkte[11] gleichermaßen zu untersuchen. Mit n-Propanol/Wasser (80 V./20 V.) konnte eine Auftrennung der Vorkondensate erreicht werden, deren einzelne Fraktionen eine stetige R_M-Werte-Funktion $h(m)$ (m = Zahl der Methylolgruppen) ergaben und bei welchen die stickstoffarmen Körper (Hexamethylol- und Pentamethylolmelamin) die höchsten R_f-Werte zeigten. Die Zuordnung der einzelnen Flecke eines Vorkondensates, bei welchem weniger als 6 Mol Formalin zum Umsatz mit 1 Mol Melamin kamen, zu den einzelnen Methylolmelaminen, kann neben vergleichenden N-Bestimmungen[14] über die R_M-Wertkurven erfolgen (Abb. 3a). Aus unseren Untersuchungen ergab sich, daß im Anfangsstadium der Kondensation stets eine ganze Anzahl von Methylolmelaminen gebildet wird, wobei noch freies Melamin vorliegt und auch Isomere nicht ausgeschlossen sind.

Mit fortschreitender Kondensationszeit treten jedoch am Startpunkt hängende Fraktionen auf, welche wohl nicht mehr als Monomere gedeutet werden können. Eine Aufteilung dieser Fraktionen scheint in einfachen Gemischen wenig aussichtsreich zu sein, doch hoffen wir, daß besonders vorbehandelte Papiere (z. B. Phthalylierung) zum gewünschten Ziele führen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß für die R_f-Werterhöhung bei den untersuchten Triazinderivaten lediglich die Zahl der beim Formoguanamin wie beim Melamin eingeführten Kohlenstoffatome verantwortlich zu sein scheint, so daß eine Trennung der Glieder beider homologer Reihen in gleichen Gemischen, wie vorstehend beschrieben, leicht gelingt. Die „Glättung" der R_M-Wertkurve der Methylolmelamine könnte durch die Belastung mit den Hydroxylgruppen oder durch Isomerenbildung bedingt sein. Sie zeigt einen fast theoretischen Verlauf.

Experimenteller Teil.

Schmp., wenn nicht anders vermerkt, im Heizmikroskop. Die bei den Mikroanalysen angegebenen Sauerstoffbestimmungen wurden nach der Methode von *Unterzaucher*[15], modifiziert von *Grützner*[16], ausgeführt. Die Vorreinigung des Stickstoffes erfolgt über Ruß bei 1000°; die gleiche Tem-

[15] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

peratur herrscht auch im Porzellanrohr des Hauptofens. Oxydiert wurde mit Kupferoxyd und das gebildete Kohlendioxyd gravimetrisch ermittelt.

a) *4,6-Diamino-2-oxy-1,3,5-triazin* (I) *aus Guanidinformiat:* Die auf 230° bis zur Kristallausscheidung erhitzte Schmelze von 180 g (90 g) Guanidinkarbonat krist. *(Merck)* und 92 g (46 g) Ameisensäure wurde mit wäßr. KOH-Lösung extrahiert. Aufarbeitung wie bei *Smolka*[17] beschrieben. *Hydronitrat* (a) und (b) aus verschiedenen Schmelzen, noch etwas verunreinigt.

$C_3H_5ON_5$, HNO_3 (190,13). Ber. C 18,95, H 3,18, O 33,66, N 44,21.
Gef. C 19,55, H 3,50, O 32,75, N 44,04 (a).
Gef. C 19,75, H 3,62, O 32,40, N 43,87 (b).

Das aus Substanz (b) dargestellte *Argento-ammelin-nitrat* gab folgenden Wert:

$C_3H_5O_4N_6Ag$ (297,00). Ber. Ag 36,33. Gef. Ag 35,46.

Der laugeunlösliche Rückstand (8,1 g) bestand zum größten Teil aus *Formoguanamin* (II); identifiziert als *II-Mono-oxalat*, rhombische Tafeln[3]. Zersp. 260 bis 263° (Kupferblock, geschl. Rohr); ferner als Chromat, Flavianat und p-Methyl-o,o′-dicarboxy-phenoxy-acetat.

$C_3H_5N_5$, $C_2H_2O_4$ (201,15). Ber. C 29,85, H 3,51. Gef. C 29,64, H 3,63.

II-Chromat: gelborange Blättchen.

$C_3H_5N_5$, H_2CrO_4 (229,14). Ber. N 30,57, Cr 22,70. Gef. N 31,71, Cr 22,27.

II-Flavianat; gelbe Nadeln.

$C_3H_5N_5$, $C_{10}H_6O_8N_2S + 2\,H_2O$ (461,38). Ber. C 33,84, H 3,28, H_2O 7,81.
Gef. C 33,68, H 3,61, H_2O 7,64.

II-p-Methyl-o,o′-dicarboxy-phenoxy-acetat; feine Nadeln. Schmp. 254 bis 255° (u. Zers., Kupferblock).

$C_3H_5N_5$, $C_{11}H_{10}O_7$ (365,30). Ber. C 46,03, H 4,14, O 30,66, N 19,17.
Gef. C 46,19, H 4,48, O 29,25, N 19,19.

Auch hier addiert die dreibasische Carbonsäure wie bei XII nur 1 Triazinmolekül.

Ein zum Vergleich herangezogenes *Oxyformoguanamin* (I) wurde aus Dicyandiamid und Harnstoff bereitet[17]. Die Substanz zeigte unter dem Mikroskop kugelige Kristalle.

$C_3H_5ON_5$ (127,11). Ber. C 28,35, H 3,96, O 12,59, N 55,10.
Gef. C 27,98, H 3,96, O 13,91, N 54,46.

Das *I-Nitrat*[4] bildete glasglänzende, plattige, oft eingekerbte Prismen.

$C_3H_5ON_5$, HNO_3 (190,13). Ber. C 18,95, H 3,18, O 33,66, N 44,21.
Gef. C 19,21, H 2,86, O 33,52, N 44,06.

b) *4,6-Diamino-2-methyl-1,3,5-triazin* (III[6]): Glänzende, rhombische Tafeln. Sublp. 218° und Schmp. 272 bis 274° (*Kofler*-Bank[18]).

$C_4H_7N_5$ (125,14). Ber. C 38,39, H 5,64, N 55,97.
Gef. C 38,27, H 5,56, N 56,11.

---

[16] Privatmitteilung.

[17] *A. Smolka* und *A. Friedreich*, Mh. Chem. **9**, 701 (1888).

[18] Nach *R. Andreasch*[6] Schmp. 265°; *Ch. Grundmann* und *E. Beyer*, Chem. Ber. **83**, 452 (1950), Schmp. 275°.

III-o-Bromthymol-p-sulfonat; glänzende Nadeln. Schmp. 261°.

$C_4H_7N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + {}^1/_2\,H_2O$ (443,33).

Ber. C 37,93, H 4,78, O 16,24, N 15,80, Br 18,03, S 7,23.
Gef. C 38,24, H 4,80, O 16,42, N 15,74, Br 17,34, S 7,32.

c) *4,6-Diamino-2-äthyl-1,3,5-triazin* (IV[2]): Plattige Kristalle. Subl. bei zirka 250°.

$C_5H_9N_5$ (139,16). Ber. C 43,15, H 6,52, N 50,33.
Gef. C 43,20, H 6,58, N 50,37.

d) *4,6-Diamino-2-n-butyl-1,3,5-triazin* (VIa): 40 g Guanidinkarbonat und 20 g n-Valeriansäure (Sdp. $_{14,3}$ von 87°) wurden auf 240 bis 250° erhitzt; die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser extrahiert und im Filtrat mit Natronlauge die Base gefällt (Ausbeute 1,9 g). Quadratische dicke Platten, bei schneller Abkühlung sternförmige Warzen. Schmp. 209 bis 212°. Geringer Teil bei 163 bis 165°[19].

$C_7H_{13}N_5 + {}^1/_2\,H_2O$ (176,22). Ber. C 47,71, H 8,01, N 39,75.
$C_7H_{13}N_5$ (167,21). Ber. C 50,27, H 7,83, N 41,89.
Gef. C 50,21, 49,77, H 7,67, 7,58, N 41,51, 41,96.

VIa-Sesquioxalat; rhombische Blättchen.

$2\,C_7H_{13}N_5$, $3\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2O$ (658,58).

Ber. C 36,47, H 5,82, O 36,44, N 21,27.
Gef. C 36,81, H 5,60, O 36,20, N 21,08.

VIa-Monopikrat; Schmp. 237 bis 240° (u. Zers.).

$C_7H_{13}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (396,31). Ber. C 39,40, H 4,07, O 28,26, N 28,28.
Gef. C 39,67, H 4,12, O 26,89, N 29,70.

Aus dem Filtrat der Natronlaugefällung konnten 1,7 g eines Triazingemisches erhalten werden, aus dem nach Überführung in die Hydrochloride *2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-hydrochlorid* isoliert wurde.

$C_3H_6N_6$, $HCl + {}^1/_2\,H_2O$ (171,61).

Ber. C 21,00, H 4,70, O 4,66, N 48,98, Cl 20,66.
Gef. C 21,27, H 4,98, O 3,32, N 49,77, Cl 20,63.

e) *Addukte des 4,6-Diamino-2-n-pentyl-1,3,5-triazins* (VII[1]): *VII-o-Bromthymol-p-sulfonat;* Nadelbüscheln. Schmp. 215°.

$C_8H_{15}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS$ (490,42).

Ber. C 44,08, H 5,75, O 13,05, N 14,28, Br 16,30, S 6,54.
Gef. C 44,37, H 6,05, O 12,52, N 14,15, Br 16,71, S 6,37.

VII-Pikrat; hellgelbe Nadeln. Schmp. 237 bis 239° (u. Zers.) (a). Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. bei 238 bis 240° (u. Zers.) (b).

$C_8H_{15}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (410,34). Ber. C 40,98, H 4,42, O 27,30, N 27,31.

Gef. C 40,83, H 4,47 (a).
Gef. C 41,25, H 4,49, O 27,98, N 28,02 (b).

---

[19] Von den Isomeren VIb bis d zeigt VIb nach *A. Ostrogovich*[7] einen Schmp. von 174 bis 175° und kristallisiert mit ${}^1/_2\,H_2O$; nach *E. Bandrowski*[10] ohne Kristallwasser mit einem Schmp. von 172 bis 173°.

f) *4,6-Diamino-2-n-hexyl-1,3,5-triazin* (VIII[2]); rhombische Tafeln. Schmp. 160 bis 161° (nach *C. Haaf*[2] Schmp. 130°).

$C_9H_{17}N_5$ (195,27). Ber. C 55,36, H 8,78, N 35,87.
Gef. C 55,46, H 8,64, N 35,70.

VIII-Monoflavianat; dottergelbe Prismen. Schmp. 208 bis 212° (u. Zers.).

$C_9H_{17}N_5$, $C_{10}H_6O_8N_2S$ (509,49). Ber. C 44,79, H 4,55. Gef. C 44,53, H 4,47.

VIII-Pikrat; hellgelbe Nädelchen. Schmp. 236° (u. Zers.), 210° teilw. Subl.

$C_9H_{17}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (424,37). Ber. C 42,45, H 4,64. Gef. C 42,27, H 4,59.

g) *Addukte mit o,p-Dinitro-thymol:* Die Darstellung des rohen *2,6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols* (XIII) erfolgte mit 88%iger Ausbeute nach *Mazzara*[20]. Nach mehrmaliger Reinigung wurde über das *Ammonium-addukt*[21] das *Bariumsalz*[22] erhalten. *XII-aci-o,p-dinitro-thymolat* (XIV); aus der Bariumverbindung von XIII und dem Sulfat von XII. Moospolsterartig vereinigte, orangegelbe Nadeln. *Kofler*-Bank: bei 150° Weißfärbung, ab 210° Zers.

$C_{13}H_{18}O_5N_8$ (366,33). Ber. C 42,62, H 4,95, O 21,84, N 30,59.
Gef. C 42,61, H 4,47, O 21,91, 21,77, N 31,46.

h) *Anhang*: Die zu den Addukten benützte *o-Bromthymol-p-sulfonsäure*[23] bildete eine farblose, strahlige Kristallmasse. Schmp. 48°.

$C_{10}H_{13}O_4BrS + 3\,H_2O$.

Ber. C 33,06, H 5,27, O 30,83, Br 22,00, S 8,83, Molg. 363,23.
Gef. C 33,10, H 5,19, O 31,15, Br 21,35, S 8,96, Molg. 358,6 (pot.).

Das *Nickelsalz* bildet hellgrüne Prismen oder Säulchen.

$C_{20}H_{24}O_8Br_2S_2Ni + 5^1/_2\,H_2O$ (774,22). Ber. C 31,03, H 4,56, Ni 7,58.
Gef. C 30,95, H 4,51, Ni 6,96.

Papierchromatographische Trennung.

Zur R_f-Wertbestimmung wurde nach der aufsteigenden Methode[24] in Wasser-n-Propanol-Gemischen gearbeitet. Papiersorte: *Schleicher* und *Schüll* 2043 b. Die aufgebrachten Substanzen (zirka 1%ige wäßr. Lösung) chromatographiert man 2 bis 6 Stdn. und trocknet die Blätter an der Luft. Es wird darauf mit 1%iger Formalinlösung besprüht und bei 110° das Restformalin vertrieben. Die Entwicklung gelingt gut mit *Schiff*schem Reagens *(Merck)*; die Triazine erscheinen als rote Flecken.

---

[20] *G. Mazzara*, Chem. Zbl. **1890 I**, 1021. — *L. Schwarz*, Mh. Chem. **19**, 146 (1898).

[21] *A. Korczynski*, Chem. Zbl. **1909 II**, 805.

[22] *A. Engelhardt* und *P. Latschinow*, Z. Chem. **7**, 261 (1871); Chem. Zbl. **1871**, 547.

[23] *A. Claus* und *E. Krause*, J. prakt. Chem. (2) **43**, 344 (1891); eine Analyse wird dort nicht mitgeteilt.

[24] *R. Williams* und *H. M. Kirby*, Science **107**, 481 (1948).

Zur Lichtabsorption der $Cr_2O_7^=$-Ionen.

Von
H. Kobsa.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt in 1. Fassung am 9. November 1954, in endgültiger Form am 1. Juni 1955.)

Aus von *G. Kortüm* angegebenen Werten für den scheinbaren Extinktionskoeffizienten von Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ in 0,005 n Schwefelsäure werden die Extinktionskoeffizienten der $HCrO_4^-$- und $Cr_2O_7^=$-Ionen bei 313, 366 und 436 mμ berechnet.

Vor einiger Zeit benötigten wir für bestimmte Berechnungen die Zahlenwerte der Extinktionskoeffizienten der $HCrO_4^-$- und $Cr_2O_7^=$-Ionen in wäßriger Lösung bei 366 und 436 mμ. Die Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, daß wohl zahlreiche Messungen der Lichtabsorption wäßriger Chromsäure- bzw. Chromatlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und pH-Werten vorliegen, daß aber von den Einzelwerten der Extinktionskoeffizienten der in diesen Lösungen miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen bzw. Neutralmolekeln nur diejenigen für die $CrO_4^=$- und $HCrO_4^-$-Ionen bekannt sind, während es schon bezüglich des $Cr_2O_7^=$-Ions an Angaben mangelt. Das hat seinen Grund darin, daß es zwar durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen unschwer gelingt, Lösungen zu erhalten, in denen praktisch das gesamte enthaltene sechswertige Chrom als $CrO_4^=$-Ionen vorliegt, und deren Lichtabsorption zu messen, — und man ferner auch nicht viel fehlgeht, wenn man die aus der Lichtabsorption hochverdünnter, schwach angesäuerter $K_2Cr_2O_7$-Lösungen berechneten Werte des scheinbaren Extinktionskoeffizienten denen des Extinktionskoeffizienten des $HCrO_4^-$-Ions gleichsetzt, — es anderseits aber unmöglich ist, die Extinktion des $Cr_2O_7^=$-Ions direkt zu bestimmen: Selbst die konzentriertesten Lösungen, die überhaupt erhalten werden können, enthalten immer noch nennenswerte Mengen

von $HCrO_4^-$-Ionen, daneben aber wahrscheinlich bereits erhebliche Mengen von Polychromationen. Abgesehen davon gibt es auch eine Reihe von anderen Gründen, die an hochkonzentrierten Lösungen gemessene Werte von Extinktionskoeffizienten problematisch erscheinen lassen.

Um dennoch den Extinktionskoeffizienten des $Cr_2O_7^=$-Ions zu bestimmen, kann man einen der beiden folgenden Wege einschlagen:

A. Man mißt den scheinbaren Extinktionskoeffizienten von Lösungen, die $HCrO_4^-$- und $Cr_2O_7^=$-Ionen im Gleichgewicht nebeneinander enthalten, und ermittelt ferner mit Hilfe einer unabhängigen Methode die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^= + H_2O, \tag{1}$$

$$K_1 = (Cr_2O_7^=)/(HCrO_4^-)^2, \tag{1a}$$

aus welchen Größen sich dann der Extinktionskoeffizient des $Cr_2O_7^=$-Ions berechnen läßt.

B. Man berechnet aus der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der Methoden der Ausgleichsrechnung unmittelbar sowohl die Extinktionskoeffizienten der miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen wie auch den Wert der Gleichgewichtskonstanten.

Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit der erstgenannten Methode bedient, wobei ursprünglich beabsichtigt war, für K_1 den von *Neuss* und *Rieman*[1] angegebenen Wert einzusetzen. Inzwischen haben aber *Tong* und *King*[2] die Resultate einer Untersuchung nach Methode B veröffentlicht. Der von diesen Autoren angegebene Wert für K_1 (μ bedeutet die Ionenstärke):

$$\log K_1 = 1{,}55 + 1{,}01\sqrt{\mu}/(1 + 1{,}5\sqrt{\mu}) \tag{1b}$$

scheint in Anbetracht der bei Absorptionsmessungen erzielbaren ziemlich großen Genauigkeit exakter zu sein als der von *Neuss* und *Rieman* mit Hilfe von Untersuchungen mit einer Glaselektrode erhaltene; darüber hinaus gestattet seine Benutzung auch eine unmittelbare Gegenüberstellung der Resultate. Daher haben wir dem Werte nach (1b) schließlich den Vorzug gegeben.

Zur Grundlage unserer Berechnungen haben wir die Messungen von *G. Kortüm*[3] gewählt, da uns diese in vielerlei Hinsicht als die am besten geeigneten erschienen: Erstens überstreichen sie einen ziemlich großen Konzentrationsbereich (siehe Tabelle 1); zweitens bedingt die Verwendung von 0,005 n Schwefelsäure als Lösungsmittel für das $K_2Cr_2O_7$,

[1] *J. D. Neuss* und *W. Rieman*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2238 (1934).
[2] *J. Y. Tong* und *E. L. King*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6181 (1953).
[3] *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 243 (1936).

daß die Gleichgewichtskonzentrationen sowohl der $CrO_4^{=}$-Ionen einerseits wie auch der H_2CrO_4-Moleküle und $HCr_2O_7^{-}$-Ionen anderseits und deren Beitrag zur Gesamtabsorption hinreichend gering waren (siehe [1] und [2]), um im Rahmen der folgenden Berechnungen vernachlässigt werden zu können, was das einzuschlagende Rechenverfahren entscheidend vereinfachte.

Eine gewisse Komplikation entstand nur dadurch, daß ja der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_1 von der Ionenstärke in der Lösung, diese aber ihrerseits wiederum vom Wert der Gleichgewichtskonstanten K_1 abhängt. Dieser Effekt kann an sich durch einen hinreichend großen Fremdelektrolytzusatz leicht unterdrückt werden (siehe z. B. [2]), doch hat *Kortüm* entsprechende Messungen nicht ausgeführt.

Bezeichnet man mit
c die Gesamtchromatkonzentration,
c_1 die Konzentration der $HCrO_4^{-}$-Ionen und mit
c_2 die Konzentration der $Cr_2O_7^{=}$-Ionen,
wobei zweckmäßigerweise alle Konzentrationsangaben in Grammatom Cr^{6+} pro Liter ausgedrückt werden, dann ist:

$$\frac{^1/_2\, c_2}{(c_1)^2} = K_1^{\,0} \cdot \exp_{10}\left(\frac{1{,}01\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}}\right);$$

hierbei ist:

$$\mu = 0{,}0075 + c_1 + {}^3/_2 \cdot c_2 =$$
$$= 0{,}0075 + c \; + {}^1/_2 \cdot c_2.$$

In Ermangelung brauchbarer expliziter Lösungen für c_1 und c_2 haben wir uns zur Berechnung dieser Größen eines einfachen und dabei recht genauen Näherungsverfahrens bedient. Hierbei haben wir zunächst, um eine rasche Ermittlung von K_1 zu ermöglichen, die Funktion

$$K_1 = K_1^{\,0} \cdot \exp_{10}\left(\frac{1{,}01\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}5\sqrt{\mu}}\right)$$

durch Auftragen der Funktionswerte von K_1 gegen μ graphisch dargestellt, worauf wir wie folgt vorgingen:

1. Die Ionenstärken in den einzelnen Lösungen wurden in erster Näherung zu

$$\mu' = 0{,}0075 + c$$

— entsprechend vollständiger Hydrolyse zu $HCrO_4^{-}$-Ionen — angenommen, die zugehörigen Werte von K_1 — die wir hier mit K_1' bezeichnen wollen — abgelesen und daraus vorläufige Werte für c_2 nach

$$c_2' = \frac{1}{4\,K_1'}\left[(4\,K_1' \cdot c + 1) - \sqrt{8\,K_1' \cdot c + 1}\right]$$

berechnet.

2. Durch Einsetzen dieser Werte in

$$\mu'' = 0{,}0075 + c + {}^1/_2\, c_2'$$

erhielten wir die Ionenstärken und somit auch die zugehörigen Werte von K_1 — zur Unterscheidung von den obigen ersten Näherungswerten hier mit K_1'' bezeichnet — mit bereits völlig ausreichender Genauigkeit und daraus schließlich

$$c_2'' = \frac{1}{4\,K_1''}\left[(4\,K_1''\cdot c + 1) - \sqrt{8\,K_1''\cdot c + 1}\right]$$

und

$$c_1'' = \frac{1}{4\,K_1''}\left[\sqrt{8\,K_1''\cdot c + 1} - 1\right].$$

Nunmehr konnten wir an die Berechnung der Extinktionskoeffizienten selbst schreiten:

Bezeichnet man ferner mit

$\bar{\varepsilon}$ die scheinbaren Extinktionskoeffizienten der untersuchten Chromatlösungen,

ε_1 den Extinktionskoeffizienten des $HCrO_4^{-}$-Ions und mit

ε_2 den Extinktionskoeffizienten des $Cr_2O_7^{=}$-Ions

— wobei alle Extinktionsangaben wiederum auf ein Grammatom Cr^{6+} pro Liter als Konzentrationseinheit bezogen seien —, so gilt

$$c\cdot\bar{\varepsilon} = c_1\cdot\varepsilon_1 + c_2\cdot\varepsilon_2$$

oder

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c_1}{c}\cdot\varepsilon_1 + \frac{c_2}{c}\cdot\varepsilon_2,$$

was wir durch Einführung von

$$f_1 = c_1/c \quad \text{und} \quad f_2 = c_2/c$$

zu

$$\bar{\varepsilon} = f_1\cdot\varepsilon_1 + f_2\cdot\varepsilon_2 \tag{2}$$

vereinfachen.

Die besten Werte für ε_1 und ε_2 sind nun diejenigen, für die

$$\sum_i \{\bar{\varepsilon}_i - [(f_1)_i\,\varepsilon_1 + (f_2)_i\,\varepsilon_2]\}^2 = \text{Min!} \tag{3}$$

Partielle Differentiation von (3) nach den beiden gesuchten Größen liefert die beiden Bedingungen

$$\sum_i \{\bar{\varepsilon}_i - [(f_1)_i\,\varepsilon_1 + (f_2)_i\,\varepsilon_2]\}\,(f_1)_i \equiv \sum_i v_i\,(f_1)_i = 0,$$

$$\sum_i \{\varepsilon_i - [(f_1)_i\,\varepsilon_1 + (f_2)_i\,\varepsilon_2]\}\,(f_2)_i \equiv \sum_i v_i\,(f_2)_i = 0,$$

die umgeformt ein lineares, inhomogenes Gleichungspaar für ε_1 und ε_2 ergeben:

$$[f_1\cdot f_1]\,\varepsilon_1 + [f_1\cdot f_2]\,\varepsilon_2 - [f_1\cdot\bar{\varepsilon}] = 0,$$

$$[f_2\cdot f_1]\,\varepsilon_1 + [f_2\cdot f_2]\,\varepsilon_2 - [f_2\cdot\bar{\varepsilon}] = 0$$

(wobei hier und im folgenden die *Gauß*sche Schreibweise $[a \cdot b] = \sum_i a_i b_i$ verwendet sei), dessen Lösung in abgekürzter Form als

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 : (-1) = \begin{vmatrix} [f_1 \cdot f_1] & [f_1 \cdot f_2] & [f_1 \cdot \bar{\varepsilon}] \\ [f_2 \cdot f_1] & [f_2 \cdot f_2] & [f_2 \cdot \bar{\varepsilon}] \end{vmatrix} \tag{4}$$

geschrieben werden kann. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

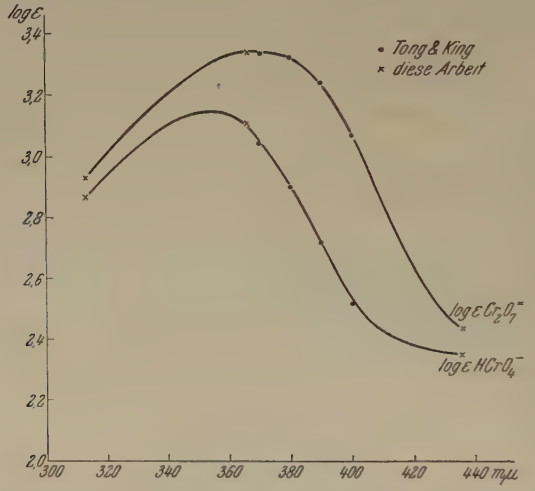


Abb. 1. Extinktionskoeffizienten (log ε) der Ionen $Cr_2O_7^=$ und $HCrO_4^-$ zwischen 313 und 436 mμ.

Tabelle 1.

λ (mμ)	Anzahl der Meßpunkte	Im Konzentrationsbereich* von	bis	Mit f_2-Werten zwischen	und	$\varepsilon_{HCrO_4^-}$*	$\varepsilon_{Cr_2O_7^=}$*
436	7	0,000061 26	0,051112	0,0065	0,6599	224	272
366	6	0,000047 53	0,008692	0,0040	0,3441	1284	2157
313	3	0,000762 64	0,014748	0,0579	0,4416	731	856

Die Streuung der einzelnen Meßpunkte um die theoretischen Kurven erwies sich als erstaunlich gering: Die Abweichungen betrugen fast durchwegs weniger als $1^0/_{00}$ der Meßwerte.

Zum Abschluß seien die bisher ermittelten Werte der Extinktionskoeffizienten der $HCrO_4^-$- und $Cr_2O_7^=$-Ionen nach Wellenlängen geordnet zusammengestellt (Tabelle 2) und graphisch dargestellt; der gute An-

* Bezogen auf ein Grammatom Cr^{6+} pro Liter als Konzentrationseinheit.

schluß unserer Werte an die anderwärts ermittelten geht aus Abb. 1 hervor.

Tabelle 2.

λ (mμ)	$\varepsilon_{HCrO_4^-}$	$\varepsilon_{Cr_2O_7^=}$	Literatur
313	731	856	diese Arbeit
366	1284	2157	diese Arbeit
370	1100	2140	*Tong* und *King*
380	792	2077	*Tong* und *King*
390	519	1740	*Tong* und *King*
400	326	1162	*Tong* und *King*
436	224	272	diese Arbeit

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VIII[1].

Von

Hermann Schmid.

Aus dem Department of Chemical Engineering of the University Alexandria.

(Eingelangt am 3. Juni 1955.)

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung nicht ionisierter anorganischer, aliphatischer und aromatischer Amine, die der Verfasser in der Abhandlung VII erstmalig berechnete, werden miteinander im Zusammenhalt mit der Basenstärke und der Molekularrefraktion der Amine verglichen und die elektrostatischen und elektrokinetischen Effekte dieser Reaktionen diskutiert. Der niedere Betrag der Aktivierungsenthalpie und der freien Aktivierungsenthalpie der Anilinnitrosierung mittels Nitrosylchlorid, die von *H. Schmid* und *E. Hallaba* ermittelt wurden, wird auf die temporären Anziehungskräfte des Anilins (Dispersionseffekt und Elektromerie) zurückgeführt.

Wie der Verfasser in seiner Abhandlung VII[1] eingehend darlegte, können die Geschwindigkeiten der verschiedenen Diazotierungsreaktionen miteinander verglichen werden, wenn die Geschwindigkeitsgleichungen Gewähr geben, daß nur *ein* Nitrosierungsmittel für die Diazotierungsgeschwindigkeit ausschlaggebend ist und wenn die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen dem nicht ionisierten Amin und diesem Nitrosierungsmittel ist. So gibt zum Beispiel der Geschwindigkeitskoeffizient k' der Geschwindigkeitsgleichung[2]

[1] Vorausgehende Veröffentlichungen des Verfassers, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, ibid. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, ibid. **84**, 842 (1953). — VII. *H. Schmid*, ibid. **85**, 424 (1954). — Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565 (1954).

[2] Gleiche Bezeichnung des Geschwindigkeitskoeffizienten wie in Abhandlung VII.

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = k' [RNH_2] [HNO_2]^2$$

ein richtiges Bild über die Unterschiede in den Geschwindigkeiten der Nitrosierung der Amine durch Distickstofftrioxyd. Der Vergleich der verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten k' mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

zeigte keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen der Nitrosierungsgeschwindigkeit und der Basenstärke der Amine, die als Maß für die nucleophile Tendenz des Aminstickstoffs angesehen wird. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt zwar einen starken Anstieg der Nitrosierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Basenstärke der Amine von Ammoniak zu den aliphatischen Aminen n-Propylamin, Dimethylamin, aber auch einen weiteren starken Anstieg der Nitrosierungsgeschwindigkeit mit stark abnehmender Basenstärke von diesen aliphatischen Aminen zu dem aromatischen Amin Anilin. Die Gleichgewichtskonstante K, die als Maß für die Basenstärke des Amins und damit für die Elektronendichte am Stickstoffatom des Amins anzusehen ist, ist daher zur Er-

Tabelle 1.
25° C.

Reaktionen von N_2O_3 mit	k' Zeit in Min.	K [6]	n_D [7]	s g/ccm [7]	R_D [7] ccm
NH_3 [3]	$2{,}4 \cdot 10^5$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	1,0003793 (0° C, 1 Atm.)	$7{,}714 \cdot 10^{-4}$	5,6
n-$C_3H_7NH_2$ [4]	$1{,}7 \cdot 10^7$	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	1,39006 (16,6° C)	0,7209	19,4
$(CH_3)_2NH$ [4] .	$2{,}4 \cdot 10^7$	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$			
CH_3NH_2 [4] . . .	$2{,}9 \cdot 10^7$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$			
$C_6H_5NH_2$ [5] .	$1{,}6 \cdot 10^8$	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$	1,58629 (20° C)	1,0216	30,6

klärung des verschiedenen kinetischen Verhaltens der Amine unzureichend. Vergleichen wir aber die Geschwindigkeitskoeffizienten der Amine mit

[3] k' berechnet aus den Versuchsresultaten von *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 510 (1931).

[4] k' berechnet aus den Versuchsresultaten von *Th. W. J. Taylor*, J. Chem. Soc. London **1928**, 1099; **1929**, 1897. — *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ibid. **1929**, 2052.

[5] k' berechnet nach *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 363 (1952).

[6] Literatur zu den Daten von K siehe *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 434 (1954).

[7] Der Brechungsexponent für die Natrium-D-Linie n_D, das spez. Gew. s und die Molekularrefraktion R_D aus *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936.

ihren Molekularrefraktionen, so finden wir ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Molekularrefraktion, also ansteigender Polarisierbarkeit[8] der Aminmolekel von Ammoniak über das aliphatische Amin: n-Propylamin zum aromatischen Amin: Anilin. In dieser Reihenfolge steigen mit der Polarisierbarkeit die Anziehungskräfte der Amine, die auf *Londons* Dispersionseffekt[9] und auf den dynamischen Induktionseffekt[10] zurückzuführen sind. Beim Ammoniak[11] und offenbar auch bei n-Propylamin und Dimethylamin[12] ist der Anteil der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen dem positiven Nitrosylstickstoff des polaren Nitrosierungsmittels und dem negativen Stickstoff des Amindipols[13] an den gesamten Anziehungskräften groß, daher geht bei diesen Aminen die Nitrosierungsgeschwindigkeit mit der Basenstärke des Amins symbat. Nach dem starken Anstieg der Molekularrefraktion beim Übergang von Ammoniak über n-Propylamin zum Anilin sind hingegen bei der Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin die *während* der Reaktion auftretenden Anziehungskräfte des Dispersionseffektes und elektromeren Effektes dominierend; diese temporären Anziehungskräfte sind daher für die hohe Geschwindigkeit der Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin und damit für die Diazotierungsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen.

Der Verfasser hat mit *E. Hallaba*[14] erstmalig die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und die Aktivierungsenthalpie ΔH^* für die Nitrosierung des Anilins mittels Nitrosylchlorid in wäßrigen Salzsäurelösungen zwischen 0° und 25° C bestimmt. Sie fanden für $\Delta G^* = 4700$ cal und für $\Delta H^* = 4600$ cal. Da die freie Aktivierungsenthalpie nahezu gleich der Aktivierungsenthalpie ist, ist der Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ in der Beziehung:

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \cdot [C_6H_5NH_2]\,[NOCl] =$$

---

[8] Siehe die Abhandlungen von *L. Ebert*, *J. Errera*, *I. Estermann*, *K. Höjendahl*, *W. Hückel*, *F. Hund*, *R. Sänger*, *M. L. Sherrill* und *K. L. Wolf* in *P. Debye*, Dipolmoment und chemische Struktur. Leipzig: Hirzel. 1929.

[9] *R. Eisenschütz* und *F. London*, Z. Physik **60**, 491 (1930). — *F. London*, ibid. **63**, 245 (1930); Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 222 (1930).

[10] Siehe *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. London: G. Bell and Sons Ltd. 1953.

[11] Siehe z. B. *E. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry, S. 446. Cambridge: University Press. 1947.

[12] Siehe *C. K. Ingold*, Anm. 10, S. 98.

[13] Beim aromatischen Amin Anilin ist hingegen der Stickstoff infolge der Mesomerie positiv geladen. *K. Höjendahl*, Studies of Dipole Moments. Copenhagen: Bianca Lunos Bogtrikkeri. 1928.

[14] *H. Schmid* und *E. Hallaba*. Siehe *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565 (1954). Ausführliche Veröffentlichung erfolgt später.

$$= \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} [C_6H_5NH_2] [NOCl]$$

nahezu eins. Der auffallend niedrige Betrag der freien Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsenthalpie und der Eins nahekommende Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ bei der Nitrosierung des nicht ionisierten Anilins mittels Nitrosylchlorid sind nach dem Vorhergesagten auf die hohen temporären Anziehungskräfte zwischen dem nicht ionisierten Anilin und dem Nitrosierungsmittel zurückzuführen.

Zum Mechanismus der thermischen Formamidzersetzung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Norbert W. Luft*.

(Eingelangt am 29. Juni 1955.)

Der thermische Zerfall des Formamids ist wegen seines komplexen Verlaufs in kinetischer Hinsicht von besonderem Interesse. Nach den neueren experimentellen Untersuchungen von *Schwab*[1] zersetzt sich flüssiges Formamid in der Nähe des Siedepunktes (170 bis 200° C), allein oder bei Gegenwart von γ-Al_2O_3, Aktivkohle, Cu, Ag und Pt, zu über 92% gemäß der Bruttoformel:

$$HCO \cdot NH_2 \rightarrow CO + NH_3. \quad (1)$$

Bei Anwesenheit von Zink läuft diese Reaktion nur zu etwa 53% ab, während 32% nach (2) unter Biuretbildung reagieren:

$$2\,HCO \cdot NH_2 \rightarrow H_2 + HN(CONH_2)_2 \quad (2)$$

und außerdem etwas $Zn(HN \cdot CHO)_2$ gebildet wird. Wasserstoff, der sich in geringen Mengen auch sonst, besonders z. B. bei Gegenwart von Pt entwickelt, soll durch die Nebenreaktion:

$$2\,HCO \cdot NH_2 \rightarrow NH_3 + CO_2 + HCN + H_2 \quad (3)$$

neben Ammoniumkarbonat und/oder -karbamat und HCN entstehen, besonders bei Zusatz von Pt, MnO_2 und Fe_2O_3. Für den Hauptteil der HCN-Bildung, nämlich 4 bis 8% des Gesamtumsatzes an Formamid, macht *Schwab* jedoch die Dehydratisierung:

$$HCO \cdot NH_2 \rightarrow H_2O + HCN \quad (4)$$

verantwortlich.

* Adresse: 52, Ladybridge Road, Cheadle Hulme, Cheshire (England).

[1] *G.-M. Schwab*, Z. anorg. Chem. **262**, 41 (1950).

Zur Deutung und Auswertung seiner Versuche nimmt *Schwab* jeweils als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den direkten, hetero-elektronischen Zerfall gemäß Gl. (1), (4) bzw. (2′) der folgenden, Biuret liefernden Reaktionsfolge an:

$$HCO \cdot NH_2 \rightarrow HNCO + H_2, \qquad (2')$$

$$HNCO + NH_3 \rightarrow OC(NH_2)_2, \qquad (2'')$$

$$2\,CO(NH_2)_2 \rightarrow HN(CONH_2)_2 + NH_3.$$

Es ergeben sich dann, unabhängig von der Art der zugesetzten Festkörper, die folgenden experimentellen Aktivierungsenergien:

$$E_1 = 39{,}4, \quad E_2 \sim E_4 \sim 43 \text{ kcal/Mol},$$

die *Schwab* durch einen aus Bindungsenergien mittels *Hirschfelders* Regel[2] geschätzten Wert $E_1 = 35$ kcal/Mol theoretisch zu stützen sucht.

Während ein direkter hetero-elektronischer Zerfall gemäß Gl. (4) aus sterischen Gründen ausgeschlossen erscheint, lassen sich auch gegen eine solche Deutung der Vorgänge (1) und (2′) gewisse Einwände geltend machen, die eine genauere Überprüfung nahelegen.

Hetero-elektronischer Zerfall.

Bei der hetero-elektronischen Spaltung

$$X—A \cdot B—Y \rightarrow X—Y + A=B \qquad (5)$$

ist die Aktivierungsenergie E immer größer als die Enthalpieänderung

$$\Delta H = D_X + D_Y - D_e - D_\pi, \qquad (6)$$

wobei D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls X—Y und D_π die Anregungsenergie des Triplettzustandes ·A—B· bedeutet. Anderseits ist E kleiner als die Trennungsenergie D_X der schwächeren der beiden Bindungen. Obwohl ΔH die Lage des Zerfallsgleichgewichts und damit die Temperatur bestimmt, oberhalb deren die Spaltung thermodynamisch möglich wird, so läßt sich durch theoretische Abschätzung und an Hand von Beispielen doch zeigen, daß E kaum von ΔH abhängig ist. Über die laut Literatur (vgl. insbesondere[3, 4]) bekannten Aktivierungsenergien hetero-elektronischer Zerfallsreaktionen hinaus kann man angenäherte E-Werte auch für andere Moleküle abschätzen, deren Zersetzung teilweise oder vorwiegend durch Radikalketten oder heterogene Einflüsse be-

---

[2] *J. O. Hirschfelder*, J. Chem. Physics **9**, 645 (1941).

[3] *E. W. R. Steacie*, Atomic and Free Radical Reactions. New York: Reinhold Publ. Corporation. 1946.

[4] *D. H. R. Barton* und *A. J. Head*, Trans. Faraday Soc. **46**, 114 (1950). — *D. H. R. Barton*, J. Chem. Soc. London **1949**, 2174.

herrscht wird, z. B. H—$CH_2 \cdot CH_2$—H, H_3C—CO—H, H—CO—H, H—CO—OH, sowie organische Nitrate, Nitrite, Peroxyde usw. Man findet dann für etwa 30 Fälle, daß das Verhältnis D_X/E zwischen 1,1 und 1,6 und der Parameter $\theta = \sqrt{D_X D_Y}/E$ zwischen 1,4 und 1,8 liegt. Die einzigen Ausnahmen mit $\theta > 2$ sind Cl—$C(CH_3)_2 \cdot CH_2$—H, C_2H_5—O · CO—Cl und CH_3COO—$CH(CH_3)$, die jedoch wahrscheinlich über Radikalketten zerfallen (vgl. [4]).

Aber auch *Schwab*s experimentelle E-Werte des Formamidzerfalls führen auf $\theta = 2{,}3$ bzw. 2,1. Außerdem sind bei hetero-elektronischen Spaltungen kleine E-Werte gewöhnlich von kleinen Häufigkeitsfaktoren $A < 10^{13}\,\mathrm{sek}^{-1}$ begleitet, während *Schwab* $\log A = 14{,}2$ findet. Schließlich sollte man aus Schätzwerten für E und für $E' = E - \Delta H$ der verwandten Moleküle H_2CO und HCOOH auf $E \gtrsim 60$ kcal/Mol bei Formamid schließen. Diese Gründe scheinen uns dafür zu sprechen, daß beim thermischen Formamidzerfall hetero-elektronische Spaltungsprozesse nicht die Hauptrolle spielen.

Radikalketten.

Da die experimentellen Ergebnisse gegen einen bimolekularen Verlauf (mit $\Delta H = 25$ kcal/Mol) sprechen und beim Radikalzerfall 1. Ordnung die Trennungsenergien der Bindungen HCO...NH_2, HCONH...H und H...$CONH_2$ wesentlich größer ($\gtrsim 85$ kcal/Mol) als die experimentellen E-Werte sind, kommt für die Bildung der Hauptprodukte nur eine Radikalkette in Betracht.

Sehen wir zunächst von der HCN-Bildung ab und verfolgen die Biuretbildung nur bis zur Stufe des metastabilen HNCO, so sind die wichtigsten Radikale: H, HCO, NH_2 und $CONH_2$. Das isomere Radikal HCONH braucht nicht berücksichtigt zu werden, da es wohl sicher instabiler als $CONH_2$ ist und nicht direkt durch Reaktion mit H-Atomen CO und NH_3 zu bilden vermag. Der intermediäre Selbstzerfall dieser Radikale, ausgenommen HCO, wird in Anbetracht der hohen Trennungsenergien: HN...H ~ 89, H...CONH ~ 40, CO...$NH_2 \sim 36$, H...CO $\sim$ ~ 15 (bis 25) kcal/Mol unwesentlich sein. Auch die bimolekulare Reaktion von HCO und NH_2 mit Formamid darf in einem Radikalmechanismus unberücksichtigt bleiben, da sie entweder mit ungünstigen Voraussetzungen behaftet oder ohne besonderen Vorteil für den weiteren Reaktionsverlauf ist. Anderseits ist die Reaktion von $CONH_2$ mit Formamid wesentlich für die Bildung von H_2 und HNCO. Im folgenden Schema pflanzt sich die eigentliche Radikalkette mit Hilfe von H-Atomen fort:

$$HCONH_2 \rightleftharpoons H + CONH_2;\ \Delta H \sim 85; \qquad E \sim 85, \qquad (7)$$

$$H + HCONH_2 \rightarrow HCO + NH_3;\ -3\ (\text{bis } -14); \qquad \lesssim 4, \qquad (8)$$

$$HCO \rightarrow H + CO;\ 15\ (\text{bis } 25); \qquad = E, \qquad (9)$$

$$H + CONH_2 \rightarrow CO + NH_3;\ -73; \qquad E = 0, \qquad (10)$$

$$H + CONH_2 \rightarrow H_2 + HNCO;\ -59; \qquad \sim 0, \qquad (11)$$

$$HCONH_2 + H \rightarrow H + CO + NH_3;\ =12; \qquad \sim 12, \qquad (12)$$

$$2\,CONH_2 \rightarrow CO + NH_3 + HNCO;\ -28; \qquad \sim 0, \qquad (13)$$

$$2\,CONH_2 \rightarrow H_2 + 2\,HNCO;\ -14; \qquad \lesssim 3, \qquad (14)$$

$$2\,H \rightarrow H_2;\ -103; \qquad -0, \qquad (15)$$

$$CONH_2 + HCONH_2 \rightarrow HNCO + H_2 + CONH_2;\ \sim 26; \qquad \sim 26. \qquad (16)$$

Im folgenden bedeutet k_n die R. G.-Konstante der *Hin*reaktion, k_n' die R. G.-Konstante der *Rück*reaktion der Teilreaktion n.

Radikalrekombination unter Bildung von H_2CO, $HCO \cdot CHO$ und $H_2NCO \cdot CONH_2$ ist in Einklang mit den Experimenten offenbar unwesentlich und wurde daher vernachlässigt. Auch könnte das durch Hydrolyse des Oxamids gebildete CO_2 in keinem Falle zur Erklärung der experimentell gefundenen Mengen ausreichen. Rekombination von H-Atomen erfolgt im Dreierstoß mit einem Stoßpartner Z, z. B. Formamid oder einem ähnlichen Teilchen.

Aus dem obigen Schema wählen wir nun kurze, typische Radikalketten aus und berechnen deren Reaktionsgeschwindigkeit nach *Bodensteins* Methode des stationären Zustandes, das heißt mit der Annahme, daß sich in der Hauptperiode die Konzentration jeder Radikalart nicht ändert. Zwei Schemen sind dann von besonderem Interesse.

Die Reaktionsfolge der Gl. (7) bis (11) ergibt einen Geschwindigkeitsausdruck 1. Ordnung, das heißt für hohe Konzentrationen $M = (HCONH_2)$ und $k_7 \ll k_H = k_7' + k_{10} + k_{11}$ wird der effektive Geschwindigkeitskoeffizient 1. Ordnung gleich

$$\bar{k} = -\,d \ln M/dt = (k_7\, k_8\, k_9/k_H)^{1/2}. \qquad (17)$$

Wegen $E_{11} \sim E_7' \gtrsim E_{11} \sim 0$ findet man für die Gesamtaktivierungsenergie

$$\bar{E} \approx (E_7 + E_8 + E_9)/2 \sim 52\ (\text{bis } 57)\ \text{kcal/Mol}. \qquad (18)$$

Nach diesem Schema treten die Reaktionsprodukte CO und NH_3 im Verhältnis 1 : 1 auf und

$$(H_2)/(CO) = (HNCO)/(CO) \sim M \cdot k_{16}/k_9, \qquad (19)$$

aber HNCO reagiert weiter [vgl. Gl. (2'')].

In Anbetracht der Vielzahl zusätzlicher Ketten- und Abbruchreaktionen untergeordneter Bedeutung überraschen Abweichungen der tatsächlichen von den theoretischen Endkonzentrationen nicht sonderlich. Aber auch die Aktivierungsenergie E nach Gl. (18) ist höher als *Schwabs*

experimentelles Ergebnis. Ein kleinerer Wert kann jedoch von der Reaktionsfolge (7)—(9), (13)—(15) erhalten werden. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist dann nämlich

$$\bar{k} = -d \ln M/dt \approx k_7 + M^{1/2} k_8 \sqrt{k_7/k_{15}}. \tag{20}$$

Daher wird für große Werte von M und wegen $k_{15} = k_{15}^* (Z) \approx k_{15}^* M$ die Reaktion wiederum von 1. Ordnung:

$$\bar{k} \approx k_8 \sqrt{k_7/k_{15}^*} \tag{21}$$

und

$$\bar{E} \approx E_8 + (E_7 - E_{15})/2 \sim 45 \text{ kcal/Mol} \tag{22}$$

in besserer Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert. Auch nach diesem Schema entwickeln sich äquimolare Mengen NH_3 und CO, und nach Gl. (16) wird

$$(H_2)/(CO) = (HNCO)/(CO) \sim k_{16} \sqrt{M\, k_{15}/(k_{13} + k_{14})}. \tag{23}$$

Bei etwa 500° K ergeben die zwei Schemata mit $k_{15}/(k_{13} + k_{14}) \sim 10^{-2}$ und $k_{16} \sim 0{,}1$ (entsprechend $E \sim 26$ kcal/Mol) somit

$$(H_2)/(CO) \sim 0{,}1 \text{ bis } 0{,}01$$

in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,02, der als untere Grenze in Experimenten ohne Katalysatorzusatz erhalten wurde[1]. Die relativ geringe Abweichung der nach dem letzten Schema berechneten Aktivierungsenergie von *Schwab*s experimentellem Wert ist wohl teilweise dem Einfluß der flüssigen Phase zuzuschreiben. Doch gilt zu bedenken, daß der oben benützte Zahlenwert für die Dissoziationsenergie der Bindung $H...CONH_2$ nur eine Näherung darstellt. Benutzt man z. B. statt der Zahl 85 *Schwab*s Wert von 80 kcal/Mol, so liefert Gl. (22) $\bar{E} \sim 42$ kcal/Mol.

Abgesehen von Reaktion (7) wurden bisher alle Reaktionsschritte als irreversibel behandelt. Eine derartige Annahme erleichtert zwar die Rechnung, ist aber nicht streng gültig. Berücksichtigt man z. B. im ersten Schema auch die rückläufigen Reaktionen (k_8') und (k_9'), so stößt man auf sehr komplizierte Geschwindigkeitsausdrücke. Eine Näherung, die anscheinend immer noch mit den experimentellen Bedingungen verträglich ist und für hohe Konzentrationen und nicht zu hohe Temperaturen ($k_7 \ll k_9 \sim k_8' < k_8 \lesssim k_9'$) Gültigkeit besitzt, ist dann

$$-dM/dt \approx k_8 M\,(H) - k_8'\, Y\,(M_0 - M)\,(H) \tag{24}$$

mit

$$1 + Y \approx Y = k_9'/(k_8' + k_9) + k_8 M/(k_8' + k_9)\,(M_0 - M). \tag{25}$$

Die Konzentration von H-Atomen

$$(H) = \{k_7 M/(k_7' + k_{10})\,(1 + Y)\}^{1/2} \tag{26}$$

ist nun nicht mehr, wie eingangs angenommen, konstant und die *Boden-*

*stein*sche Methode also nicht zutreffend. Vielleicht hängt damit die Beobachtung von *Schwab* zusammen, daß gewisse Anomalien im Anfangs- und Endstadium der Zersetzung flüssigen Formamids auftreten.

Ionenreaktionen.

Die Kinetik der HCN-Bildung ist noch unerklärt, da — im Gegensatz zum obigen Schema — jede HCN und H_2O nach Gl. (4) liefernde Kettenreaktion die Beteiligung von OH-Radikalen voraussetzt. Ein heteroelektronischer Zerfall ist zwar beim normalen Formamid ausgeschlossen, wäre aber mit der isomeren Form $HO \cdot CH : NH$ möglich. Die drei Summen der Bindungsenergien $D_X + D_Y \sim 119$, 129 und 133 für $H...CO...NH_2$, $H...HNCO...H$ bzw. $HO...CH : N...H$ deuten aber auf erhebliche Schwierigkeiten infolge hoher Aktivierungsenergie.

Bei der HCN-Bildung, ebenso wie bei einigen anderen die Zersetzung des flüssigen Formamids begleitenden Nebenreaktionen könnten Ionen nicht nur in Lösung, sondern auf der Katalysatoroberfläche eine wesentliche Rolle spielen. Nach dieser Anschauung müßte sich dann das isomere Formamid katalytisch durch einen Austauschmechanismus dehydratisieren lassen von der Art, wie ihn *Wicke*[5] für Alkohole vorgeschlagen hat. Anderseits kann die Anwesenheit von HCN oder CN^- durch Blockierung der Electron-Transfer-Reaktionen[6] den Katalysator vergiften. Dies mag schließlich das Fehlen eines ausgeprägten katalytischen Effektes auf die beiden erstgenannten Arten des Formamidzerfalls erklären, besonders da die Formamidsynthese aus NH_3 und CO unter Druck bei mäßigen Temperaturen, also bei Abwesenheit von HCN, sich katalysieren läßt.

Zur Konstitution der Aristolochiasäuren.

(Pflanzliche Naturstoffe mit einer Nitrogruppe.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

M. Pailer, L. Belohlav und E. Simonitsch.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Juli 1955.)

Die Aristolochia clematitis L. (Osterluzei) ist eine hauptsächlich im Mittelmeergebiet, aber auch in Österreich und anderen nördlicheren Ländern gelegentlich vorkommende Pflanze, die schon von alters her

[5] *E. Wicke*, Z. Elektrochem. **53**, 279 (1949).
[6] *E. Abel*, Mh. Chem. **84**, 527 (1953).

immer wieder medizinisch verwendet wurde. Ihre Inhaltsstoffe erregten, ebenso wie die verschiedener anderer Vertreter aus der Familie Aristolochiaceae, Interesse, so daß es derzeit bereits eine größere Anzahl von Arbeiten gibt, die sich mit der Isolierung, Charakterisierung und Konstitutionsermittlung der verschiedenen Verbindungen beschäftigen. Ein wesentlicher Naturstoff, der aus verschiedenen Aristolochiaarten isoliert wurde, ist die sogenannte „Aristolochiasäure", eine gelbe, bitter schmeckende Verbindung mit saurem Charakter. Die letzten Untersuchungen, die die Konstitutionsermittlung dieser Substanz zum Ziele hatten, wurden von *H. Rosenmund* und *T. Reichstein*[1] durchgeführt, die in ihrer Veröffentlichung auch eine ausführliche Übersicht der bisherigen Literatur geben. Wegen der nötigen Kürze dieser vorläufigen Mitteilung können wir die einzelnen bisherigen Arbeiten nicht näher zitieren und diskutieren und verweisen auf die vorher erwähnte Literaturzusammenstellung.

Wir haben aus den Rhizomen von Aristolochia clematitis L., die wir in den Donauauen um Wien gesammelt haben, durch Extraktion die Aristolochiasäure isoliert[2] und rein dargestellt. Daneben haben wir noch eine zweite, ähnliche Verbindung abgetrennt, die wir am Ende dieser Arbeit noch näher besprechen wollen. Die bisher beschriebenen „Aristolochiasäuren" der verschiedenen Bearbeiter scheinen nach unseren Untersuchungen keine einheitlichen Verbindungen gewesen zu sein. Die Analyse unserer reinen Aristolochiasäure lieferte Werte, die der bisher wahrscheinlichsten Bruttoformel $C_{17}H_{11}O_7N$ entsprechen. Die Verbindung zeigte je nach der Anheizzeit verschiedene Zersetzungspunkte (287 bis 292°), gab einen Methylester $C_{18}H_{13}O_7N$ (Schmp. 285°) und ließ sich mit Kupferpulver in Chinolin zu einer Verbindung $C_{16}H_{11}O_5N$ (Schmp. 216°) decarboxylieren. Über die Funktionen der restlichen fünf Sauerstoffe im Molekül war bisher nichts bekannt. Es wurde nur berichtet, daß die Aristolochiasäure keine Methoxyl- und keine Methylendioxygruppe enthält. Die Verbindung gab bei der üblichen Methoxylbestimmung nur geringe Mengen CH_3J, welche ungefähr 1,5% Methoxyl entsprachen (ber. für 1 OCH_3 9,06). Man erklärte dieses Ergebnis mit einer leicht abspaltbaren N-Methylgruppe, für die man dann bei der Methylimidbestimmung auch wirklich 1 Mol CH_3J feststellen konnte. Durch geringe Modifizierung der Methoxylbestimmungsmethode, wobei auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung besonders Bedacht genommen wurde, konnten wir bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen eindeutig ein Methoxyl feststellen (Aristolochiasäure: ber. für 1 OCH_3 9,09,

[1] *H. Rosenmund* und *T. Reichstein*, Pharmaceut. Acta Helv. 18, 243 (1943).

[2] Angaben über Extraktion, Isolierung u. dgl. finden sich bei *W. Reifschneider*, Dissertation Univ. Wien (1953).

gef. 9,06, 9,01; Aristolochiasäuremethylester: ber. für 2 OCH_3 17,46, gef. 17,75). Durch unsere Bestimmungen und dadurch, daß wir bei einer später noch zu besprechenden N-freien Abbauverbindung die OCH_3-Gruppe immer noch nachweisen konnten, ist das Vorhandensein dieser Gruppe und die Abwesenheit eines N-Methyls bewiesen.

Bei der Zinkstaubdestillation der Aristolochiasäure erhielten wir Phenanthren (Schmp., Mischprobe, UV-Spektren). Wenn wir in Einklang mit weiteren Abbauergebnissen (siehe weiter unten) annehmen, daß dieses Gerüst im Naturstoff bereits vorgebildet war und nicht erst bei der Reaktion durch Ringschluß gebildet wird, ergibt sich folgende vorläufige Struktur (I).

Bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 nach *Adams* bzw. mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff in Eisessig nimmt die Aristolochiasäure 3 Mole Wasserstoff auf und geht unter Austritt von 3 Molen Wasser in eine Verbindung $C_{17}H_{11}O_4N$ über. Diese hatte Schmp. 317 bis 319° und zeigte weder basische noch saure Eigenschaften (kein aktiver Wasserstoff nach *Zerewitinoff*).

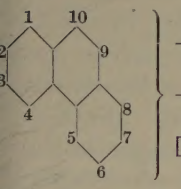
Den Aristolochiasäuremethylester haben wir unter denselben Bedingungen ebenfalls hydriert, den gleichen Wasserstoffverbrauch (3 Mole) beobachtet und schließlich eine Verbindung isoliert, die sich mit der Substanz vom Schmp. 317 bis 319°, welche wir bei der Hydrierung der Säure erhalten hatten, identisch erwies. Wenn wir annehmen, daß unter den Bedingungen der Hydrierung keine Verseifung des Esters eintreten kann, bleibt nur der Schluß, daß zuerst an eine oder mehrere Gruppen 3 Mole Wasserstoff angelagert werden, dann 2 Mole Wasser austreten und die so entstandene neue Gruppierung mit der Estergruppe unter Abspaltung von CH_3OH reagiert.

Bei der Hydrierung der decarboxylierten Säure beobachteten wir ebenfalls die Aufnahme von 3 Molen Wasserstoff und erhielten unter Austritt von 2 Molen Wasser eine sehr empfindliche Substanz $C_{16}H_{13}O_3N$, Schmp. 172 bis 173°. Diese Verbindung zeigte eindeutig basische Eigenschaften (Chlorhydrat, Pikrat) und lieferte ein Acetylderivat, das wir auch bei der direkten reduktiven Acetylierung der decarboxylierten Säure erhielten. Die ursprüngliche Base gab unter den Bedingungen der Diazotierung und anschließender Verkochung eine N-freie, intensiv rote Substanz, die auch bei vorsichtiger Oxydation erhalten wurde.

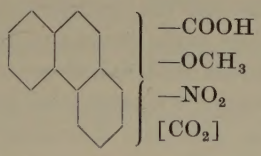
Die verschiedenen Befunde lassen sich nur mit der Annahme einer NO_2-Gruppe in der Aristolochiasäure in Übereinstimmung bringen, die bei der Reduktion mit der Carboxyl- bzw. Estergruppe sofort das Lactam der entsprechenden Aminosäure liefert. In den UR-Spektren fanden sich nun tatsächlich die für die NO_2-Gruppe charakteristischen Banden stark ausgebildet. Die Base zeigte die NH_2-Banden und ihr Acetylderivat die —CO · NH—-Banden. Die decarboxylierte Säure und das

daraus hergestellte Amin haben keine CO-Banden, wohl aber das erwähnte rote Oxydationsprodukt der Base. Es dürfte sich um ein Chinon handeln. Die nähere Untersuchung dieser Substanz wurde vorläufig zurückgestellt.

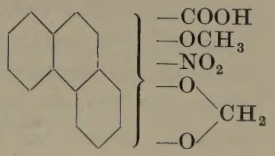
Die bisherigen Befunde erlauben die Aufstellung der teilweisen Strukturformel (II), wenn wir alle C-Atome des Phenanthrengerüstes mit den bisher identifizierten Gruppen und den restlichen Wasserstoffen besetzen. Es verbleiben also noch ein C und zwei O, wobei das C-Atom nicht direkt am Phenanthrengerüst sitzen kann (Zn-Staubdestillation, UR-Spektren und so weiter). Obwohl die Anwesenheit einer Methylendioxygruppe von anderen Autoren bestritten wurde, ergab sich aus unseren Überlegungen zwangsläufig nur mehr diese Möglichkeit. Wir haben daher



I



II



III

nach einer eindeutigen Methode gesucht, die bei gefärbten Substanzen bzw. bei Phenanthrenderivaten den Nachweis einer Methylendioxygruppe gestattet. (Die Aristolochiasäure gibt mit Schwefelsäure allein bereits Grünfärbung; dies entspricht der Nachweisreaktion von Phenanthren mit Schwefelsäure und Formaldehyd, wobei ebenfalls Grünfärbung auftritt.) Nach der Methode von *T. Pavolini* und *A. Malatesta*[3] ließ sich durch Erhitzen der Aristolochiasäure (u. d. decarb. A.-Säure) mit H_3PO_4 Formaldehyd abspalten und im Destillat nachweisen. Dieses Ergebnis fanden wir dadurch bestätigt, daß sich auch bei einer ungefärbten Abbauverbindung, die das Phenanthrengerüst nicht mehr enthält, die Methylendioxygruppe mit der klassischen Farbreaktion eindeutig feststellen ließ.

Demnach sind die funktionellen Gruppen bestimmt und es ergibt sich für die Aristolochiasäure die Formel (III).

Zur eindeutigen Festlegung des Sitzes der verschiedenen Gruppen am Phenanthrengerüst haben wir die decarboxylierte Säure zu einer entsprechenden Diphensäure abgebaut. Bei der Oxydation in Tetrahydrofuran mit H_2O_2 wurde in guter Ausbeute eine N-freie Dicarbonsäure erhalten, welche noch die Methoxyl-, Methylendioxygruppe und alle C-Atome des Ausgangsmaterials enthält. Dieses Ergebnis ist nur verständlich, wenn die NO_2-Gruppe am C_9 oder C_{10} sitzt. Aus $CHCl_3$—CH_3OH umgelöst und sublimiert, hatte diese Abbausäure ($C_{16}H_{12}O_7$) Schmp. 246° [Dimethylester, weiße Kristalle $C_{18}H_{16}O_7$ (3 OCH_3), Schmp. 115°].

[3] *T. Pavolini* und *A. Malatesta*, Ann. chim. appl. **37**, 495 (1947).

Bei Behandlung der Abbausäure vom Schmp. 246° mit $AlBr_3$ in siedendem Benzol konnten wir ebenso wie beim Erhitzen mit HCl im Einschlußrohr ein von Methoxyl- und Methylendioxygruppen freies Produkt erhalten. Sublimiert und aus CH_3OH—H_2O umgelöst, Schmp. 204°. Die Analysen und das chemische Verhalten sprechen für ein Dioxylacton der Formel $C_{13}H_8O_4$. Mit der näheren Charakterisierung dieser Substanz sind wir derzeit noch beschäftigt.

Wie bereits anfangs erwähnt wurde, haben wir aus der leichter löslichen Fraktion bei der Reindarstellung der Aristolochiasäure eine zweite, ähnlich gebaute Säure isoliert und charakterisiert. Da die Verbindung bei sonst ganz ähnlichem Verhalten wie die Aristolochiasäure keine Methoxylgruppe enthält, schlagen wir für sie die Bezeichnung Noraristolochiasäure vor. Sie hat die Bruttozusammensetzung $C_{16}H_9O_6N$ (Schmp. 269°) und ließ sich unter ähnlichen Bedingungen wie die Aristolochiasäure decarboxylieren und hydrieren. Die UR-Spektren haben wieder die für die NO_2-Gruppe charakteristischen Banden. Die UV-Spektren zeigen bei ganz gleichem Kurvenhabitus eine hypsochrome Verschiebung, was durch den Wegfall einer auxochromen Gruppe (OCH_3) ohne weiteres erklärbar ist. Die Noraristolochiasäure enthält ebenso wie ihr N-freies Abbauprodukt eine Methylendioxygruppe. Wir haben von der Noraristolochiasäure folgende Derivate bzw. Abbauverbindungen hergestellt: Methylester (Schmp. 253°), decarboxylierte Verbindung, hydrierte Säure und hydrierter Ester (identisch), reduktiv-acetylierte Säure, Amin und Abbausäure (wahrscheinlich Diphensäurederivat). Trotz stimmender Analysen glauben wir, daß unsere Noraristolochiasäure noch nicht in vollkommen reiner Form vorliegt.

Erratum

In der Arbeit *R. Riemschneider* und *C. Weygand*, Mh. Chem. **86**, 201 (1955), soll es auf S. 208, 5. Zeile von unten, und S. 209, 1. Zeile von oben, richtig heißen: *Bei 108° 7 g III, bei 148° 5 g 1,2-Diacetyl-benzol, wenn das Reaktionsprodukt von 2 III-Oxydationen destilliert wurde.*

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite Seite

Kofler, A. Mikrothermoanalyse des Systems $NaNO_3$-KNO_3 643
Luft, N. W. Zum Mechanismus der thermischen Formamidzersetzung. (Kurze Mitt.) 671
Schauenstein, E., H. Bayzer unn **K. Kronegger.** Ein Absorptionseffekt im UV-Spektrum hitzedenaturierter Serumproteine 637
Schmid, H. Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VIII. 668

Organische Chemie und Biochemie.

Haberl, R. und **F. Grass.** Über den Mechanismus der Bildung des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians 599
Haberl, R., F. Grass, O. Hromatka, K. Brauner und **A. Preisiger.** Über die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians..... 551
Hoffmann-Ostenhof, O., K. Keck und **J. Kenedy.** Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe II..... 616
Hoffmann-Ostenhof, O., A. Klima †, J. Kenedy und **K. Keck.** Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe. I. 604
Ott, R. Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß. IX. Mitt. 622
Pailer, M., L. Belohlav und **E. Simonitsch.** Zur Konstitution der Aristolochiasäuren. (Kurze Mitt.) 676
Rehnelt, K. Über 1,3,5-Triazine und deren papierchromatographische Trennung 653
Zigeuner, G. und **H. Weichsel.** Über die Struktur der künstlichen Harze. 3. Mitt..... 585

ARTIA

Collection of Czechoslovak Chemical Communications

(Begründet von E. Votoček und J. Heyrovský)

In der Zeitschrift werden ausgewählte Arbeiten aus der tschechoslowakischen Zeitschrift Chemické listy auf dem Gebiet der Chemie und Biochemie in deutscher, englischer und russischer Übersetzung veröffentlicht. Außer diesen ungekürzten Originalmitteilungen wird über eine Reihe weiterer, nur in tschechischer Sprache veröffentlichter Arbeiten, ausführlich referiert.

Ein Jahrgang, bestehend aus 6 Heften, hat einen Umfang von etwa 1600 Seiten. Als Beilage enthält die Zeitschrift einmal jährlich ein vollständiges Verzeichnis aller Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Polarographie.

Jährlicher Bezugspreis $ 8,50 oder Gegenwert in anderer Währung.

Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Artia, 30 Ve Smečkách, Praha (Tschechoslowakei), erfolgen.

Redaktionskomitee:

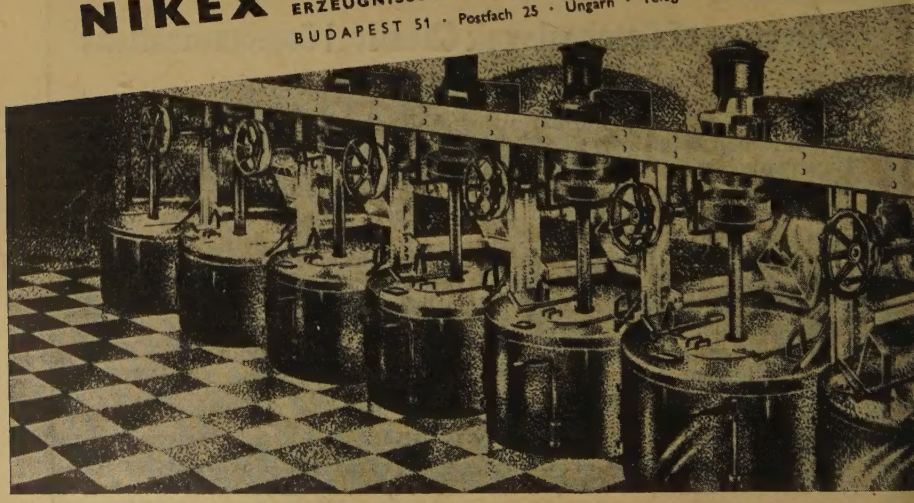
R. Brdička, J. Gašperík, V. Herout, J. Heyrovský, V. Hovorka, B. Keil, J. Koštíř, R. Lukeš, A. Okáč, J. Pliva, M. Protiva, J. Rudinger, J. Sicher, M. Streibl (Redaktor), F. Šorm (Vorsitzender), O. Wichterle, P. Zuman

Oct 55?
FILED IN STACKS

Apparate und Einrichtungen für die chemische Industrie

Säurefest emaillierte Autoklave und Destilliereinrichtungen aus Stahl
Zentrifugen in vorzüglicher Ausführung für die verschiedensten Zwecke und Anforderungen

Exportiert von:
NIKEX UNGARISCHES AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN FÜR DIE ERZEUGNISSE DER SCHWERINDUSTRIE
BUDAPEST 51 · Postfach 25 · Ungarn · Telegramme: NIKEXPORT



Printed in Austria